



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EXTRAÇÃO DO ÓLEO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DA BORRA DE PETRÓLEO PARA FINS DE REUSO.

Adriana Karla Virgolino Guimarães

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-Orientadores: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira
Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento
Prof. Dr. Henio Normando de Souza Melo

Natal/RN
Julho/2007

Adriana Karla Virgolino Guimarães

EXTRAÇÃO DO ÓLEO E CARACTERIZAÇÃO DOS
RESÍDUOS DA BORRA DE PETRÓLEO
PARA FINS DE REUSO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação dos professores: Dr. Osvaldo Chiavone Filho, Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento e Dr. Henio Normando de Souza Melo.

Natal/RN
Julho/2007

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Guimarães, Adriana Karla Virgolino.

Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso / Adriana Karla Virgolino Guimarães. – Natal [RN], 2007.

154 f.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho.

Co-orientador: Antonio Carlos Silva Costa Teixeira.

Cláudio Augusto Oller do Nascimento.

Henio Normando de Souza Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação na Engenharia Química.

1. Petróleo - Dissertação. 2. Borra oleosa - Dissertação. 3. Resíduos industriais – Dissertação. 4. Extração de petróleo - Dissertação. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Teixeira, Antonio Carlos Silva Costa. III. Nascimento, Cláudio Augusto Oller do. IV. Melo, Henio Normando de Souza. V. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. VI. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.6 (043.3)

A Jesus e Maria

Manda-me alguém

Senhor, quando tenho fome, manda-me alguém para alimentar.

Quando tenho sede, manda-me alguém para saciar.

Quando tenho frio, manda-me alguém para aquecer.

Quando tenho um desgosto, manda-me alguém para consolar.

Quando minha cruz se torna pesada, faze-me participar da cruz de um outro.

Quando sou pobre, conduze-me para algum necessitado.

Quando não tenho tempo, dá-me alguém para que eu possa ajudar.

Quando sou humilhado, faze que eu tenha alguém para louvar.

Quando estou desanimado, manda-me alguém para animar.

Quando preciso da compreensão dos outros, manda-me alguém que precise da minha.

Quando preciso que se ocupem de mim, manda-me alguém para ocupar-me dele.

Quando penso só para mim, atrai a minha atenção para outra pessoa.

Madre Teresa de Calcutá

GUIMARÃES, A. K. V. – Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-Orientadores: Prof. Dr. Antonio Carlos S. Costa Teixeira

Prof. Dr. Cláudio A. Oller do Nascimento

Prof. Dr. Henio Normando de Souza Melo

RESUMO: A indústria de petróleo, em decorrência de uma intensa atividade de exploração e produção, é responsável por grande parte da geração de resíduos, os quais são considerados tóxicos e poluentes ao meio ambiente. Dentre estes, encontra-se a borra oleosa formada durante as etapas de produção, transporte e refino de petróleo. Este trabalho teve como propósito recuperar o óleo presente na borra oleosa por processo de extração, a fim de que este pudesse ser utilizado como combustível ou retornar em alguma corrente do processo de refino. A partir dos ensaios preliminares foram selecionadas as variáveis independentes que exercem maior influência no processo de extração, são elas: temperatura, volume de solvente, volume de ácido e tempo de extração. Inicialmente, determinou-se uma série de parâmetros para caracterizar a borra oleosa. Posteriormente, projetou-se um extrator para operar com a borra de petróleo. Foram aplicados dois planejamentos experimentais: fatorial fracionado e Doehlert. Os ensaios foram realizados em processo batelada, de acordo com as condições dos planejamentos experimentais aplicados. Através dos parâmetros de caracterização constatou-se que o resíduo oleoso é constituído predominantemente de material orgânico (36,2% de óleo), 16,8% de cinzas, 40% de água e 7% de compostos voláteis. A eficiência média do processo de extração foi de 70%. Entretanto, a análise estatística mostrou que o modelo quadrático não se ajustou bem ao processo, indicando um baixo coeficiente de determinação (60,6%). Isto ocorreu devido à complexidade do material estudado. Para obter um modelo que melhor se ajustasse aos resultados obtidos experimentalmente, utilizou-se a ferramenta da modelagem matemática, redes neurais artificiais (RNA), a qual foi gerada, inicialmente, com 2, 4, 5, 6, 7 e 8 neurônios na camada oculta, 64 dados experimentais e 10000 apresentações (interações), verificando-se menores dispersões entre os valores experimentais e calculados para o número de 4 neurônios. Com base na análise dos desvios médios do teste e treinamento evidenciou-se que o número de 2150 apresentações foi o melhor valor considerando a proporção de pontos experimentais e parâmetros estimados. Para o novo modelo, o coeficiente de determinação foi de 87,5%, mostrando-se bastante satisfatório.

Palavras-chaves: Borra oleosa, resíduo industrial, extração, hexano, Doehlert, RNA.

BANCA EXAMINADORA E DATA DA DEFESA: 27 de Julho de 2007

Presidente: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (DEQ/UFRN)

Membros: Prof. Dr. Antonio Carlos S. Costa Teixeira (DEQ/USP)

Prof. Dr.^a Josette Lourdes de Sousa Melo (DEQ/UFRN)

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (DEQ/UFPE)

ABSTRACT.

The petroleum industry, in consequence of an intense activity of exploration and production, is responsible by great part of the generation of residues, which are considered toxic and pollutants to the environment. Among these, the oil sludge is found produced during the production, transportation and refine phases. This work had the purpose to develop a process to recovery the oil present in oil sludge, in order to use the recovered oil as fuel or return it to the refining plant. From the preliminary tests, were identified the most important independent variables, like: temperature, contact time, solvents and acid volumes. Initially, a series of parameters to characterize the oil sludge was determined to characterize its. A special extractor was projected to work with oily waste. Two experimental designs were applied: fractional factorial and Doehlert. The tests were carried out in batch process to the conditions of the experimental designs applied. The efficiency obtained in the oil extraction process was 70%, in average. Oil sludge is composed of 36,2% of oil, 16,8% of ash, 40% of water and 7% of volatile constituents. However, the statistical analysis showed that the quadratic model was not well fitted to the process with a relative low determination coefficient (60,6%). This occurred due to the complexity of the oil sludge. To obtain a model able to represent the experiments, the mathematical model was used, the so called artificial neural networks (RNA), which was generated, initially, with 2, 4, 5, 6, 7 and 8 neurons in the hidden layer, 64 experimental results and 10000 presentations (interactions). Lesser dispersions were verified between the experimental and calculated values using 4 neurons, regarding the proportion of experimental points and estimated parameters. The analysis of the average deviations of the test divided by the respective training showed up that 2150 presentations resulted in the best value parameters. For the new model, the determination coefficient was 87,5%, which is quite satisfactory for the studied system.

Word-keys: Oil sludge, industrial waste, extraction, hexane, Doehlert, RNA.

AGRADECIMENTOS

- A *Deus*, por toda a sua infinita Misericórdia e Amor incondicional.
- Ao meu *anjo da guarda*, a minha Mãe *Celeste*, *Maria*, e *Santa Teresinha do Menino Jesus* por me guardarem, protegerem-me e intercederem por mim em todos os momentos.
- A Meus Pais, irmãs e demais familiares pelo carinho e compreensão pelos momentos de isolamento e distância ao longo desse período.
- Ao Professor Osvaldo Chiavone Filho pelas orientações, discussões, solidariedade (no momento de provação), oportunidade e incentivo para que eu fosse para São Paulo, os meus sinceros agradecimentos.
- Ao Professor Cláudio Augusto Oller do Nascimento pela receptividade, orientação, paciência, apoio e suporte necessário à realização dos experimentos no período em que estive em São Paulo.
- Ao Professor Antônio Carlos S. Costa Teixeira pelas orientações, sugestões, paciência, atenção, suporte na infra-estrutura para realização das análises, mostrando-se sempre disposto a ajudar, a tirar dúvidas, a discutir sobre o trabalho e acompanhá-lo de perto, o meu profundo agradecimento.
- Ao Professor Henio Normando de Souza Melo pela atenção, conselhos, compreensão, sugestões, orientação, paciência e contribuição com o trabalho.
- A Antonio Ésio que gentilmente se empenhou nos contatos junto a PETROBRAS para obtenção do objeto de estudo colocando-se sempre à disposição para esclarecer minhas dúvidas com informações intrínsecas ao processo industrial.
- Aos professores Reinaldo e Guardani do LSCP/USP pela atenção e solitudes.
- Ao professor João Carlos do Laboratório de Fermentações do Departamento de Bioquímico-farmacêutico/USP, pelo acesso às instalações prediais e utilização do Shaker.
- Aos professores Wilson e Terron, técnicos Denise, Rui, Antonio Carlos pelo suporte necessário a realização dos ensaios nos laboratórios do TQG (bloco 21) e Laboratório de Petrofluid (bloco 22) da EPUSP/DEQ.
- A Professora Elisabeth de Oliveira do LEEAA/IQ-USP, pela atenção e apoio na execução de análises.
- Ao Professor Jivaldo e técnicos Renato, Fernando e Vinícius do Instituto de Química (IQ-USP) pela atenção e colaboração na execução das análises.

- Ao Professor Reinaldo Bazito do IQ-USP pela presteza e empréstimos de materiais.
- Aos laboratórios de DRX, Química e ICP-OES pelo apoio nas análises, especialmente nas pessoas de Flávio, Sandra e Paulo do Instituto de Geociência/USP.
- Aos amigos Dani e Carlos, Ricardo e Fátima, Cíntia, Jeane, Verônica, Patrícia, Kátia, Deusanilde pela amizade, apoio, carinho, momentos de partilha e também de descontração.
- Aos amigos de “uma asa só”, a quem chamo de “anjos”, Leidi, Isabela, Fernanda, Yurika, Marilda, M^a Anita, Márcio Portilho, Sharlley e Cláudia Larini, os quais se doaram sem medir esforços para me ajudar, intercedendo com orações, contribuindo com informações, na execução de análises e aquisição de materiais, com palavras de encorajamento e ânimo, minha profunda gratidão e que Deus os abençoe.
- Aos meus amigos “anjos” da Engenharia Química (UFRN), André e Douglas por toda paciência, dedicação, colaboração grandiosa na Modelagem e Simulação dos dados, meus sinceros agradecimentos. Deus lhes pague!
- A todos do Grupo de Oração, que se tornaram parte da minha família amada do terço.
- Em especial, a Kate (Garotinha ruiva) e a Maria do Socorro (Help) pelos divertidos momentos de convivência no “apê” em São Paulo/SP, e mesmo depois que partiram, estando sempre presentes em meio à distância, ouvindo-me, ajudando-me e orando por mim. Vocês também fazem parte da legião dos anjos, só posso dizer: muito obrigada!
- Também a João Israel, Rodrigo e Patrícia, pelos momentos agradáveis de convivência no “apê” e acolhida.
- À Fátima e Lúcia da biblioteca de Engenharia Química, que sempre se mostraram amáveis e atenciosas comigo auxiliando-me no que sempre precisava.
- À Secretaria do DEQ, em especial a Alexandre, Graça e Elisete, por toda atenção, muito obrigada.
- Aos demais amigos do LSCP, laboratório, em especial ao amigo Paulino, pelas trocas de idéias, encorajamento e sugestões.
- À Carminha, Sílvia, Teresinha, Tadeu e equipe da limpeza, pela atenção e dedicação.
- Aos funcionários do PPGEQ/UFRN: Mazinha e Medeiros pela atenção e préstimos sempre dedicados.
- E a todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para o enriquecimento deste trabalho ajudando-me de alguma forma.
- À ANP pelo auxílio financeiro, bem como o Programa de Cooperação Acadêmica Nacional (PROCAD/CAPES), entre a UFRN/DEQ e USP/DEQ.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
NOMENCLATURA	xv
1. INTRODUÇÃO GERAL	16
2. ASPECTOS TEÓRICOS	20
2.1 - A indústria do petróleo	21
2.2 - Geração de resíduos de petróleo	23
2.2.1 - Borra oleosa	29
2.2.2 - Impactos ambientais	30
2.2.3 - Classificação dos resíduos	32
2.2.4 - Tratamento e disposição final dos resíduos industriais	35
2.2.5 - Técnicas de tratamento, disposição, reuso e reciclagem de borra oleosa	40
2.3 - Processo de extração com solvente	55
2.4 - Redes Neurais Artificiais (RNA)	56
3. ESTADO DA ARTE	60
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	71
4.1 - Caracterização da área e do material de estudo	72
4.1.1 - Descrição do local da coleta	72
4.1.2 - Origem da borra oleosa	73
4.2 - Caracterização da borra oleosa	76
4.2.1 - Parâmetros de características físico-químicas	76
4.2.2 - Parâmetros de análise elementar orgânica	80
4.2.3 - Parâmetros de características orgânicas	80
4.2.4 - Parâmetros de características inorgânicas	82
4.3 - Extrator	87
4.3.1 - Ensaio preliminares	89
4.3.2 - Procedimento experimental para o extrator	90
4.3.2.1 - Montagem do extrator	90
4.3.3.2 - Preparação da amostra	91
4.3.3.3 - Experimento	91
4.4 - Planejamento experimental	92

4.4.1 - Planejamento fatorial fracionado	92
4.4.2 - Planejamento Doehlert	94
4.5 - Rede Neural Artificial (RNA)	98
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
5.1 - Análise da caracterização da borra oleosa.	101
5.1.1 - Análise das características físico-químicas	101
5.1.2 - Análise do parâmetro de análise elementar orgânica	104
5.1.3 - Análise das características orgânicas	106
5.1.4 - Análise das características inorgânicas	111
5.2 - Resultados preliminares	115
5.3 - Aplicação dos planejamentos experimentais	115
5.3.1 - Fatorial fracionado	115
5.3.2 - Doehlert	118
5.4 - Eficiência do processo de extração no extrator	120
5.5 - Considerações dos resultados do planejamento experimental	121
5.6 - Aplicação da rede neural artificial (RNA)	122
5.6.1 - Análise do teste de consistência gerado pela RNA	123
5.6.2 - Comprovação dos resultados calculados pela RNA	129
6. CONCLUSÕES	131
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	133
APÊNDICE	147
Apêndice A	148
Compostos Identificados na análise de PAH	149
Apêndice B	150
Compostos Identificados na análise de TPH	150
Apêndice C	151
Difratogramas de raio-X da amostra de cinzas	151
Difratogramas de raio-X da amostra do resíduo (extrato)	152
Apêndice D	153
Dados dos ensaios experimentais realizados na pesquisa	153

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Dique alto do Morro de Jericó/SE em 2002 (Alves, 2003).	26
Figura 2.2 - Aterro industrial ou landfilling.	36
Figura 2.3 - Fluxograma da geração total de resíduos e rotas de disposição.	37
Figura 2.4 - Fluxograma do processo de incineração com recupera.	38
Figura 2.5 - Landfarming da REPLAN em 2004.	41
Figura 2.6 - Remoção da borra oleosa do Landfarming na REPLAN para acondicionamento em tambores no pátio de resíduos e para posterior co-processamento.	43
Figura 2.7 - Homogeneização da borra oleosa do Landfarming (REPLAN) para acondicionamento em tambores no pátio de resíduos para co-processamento.	43
Figura 2.8 - Pátio de resíduos (borra oleosa - REPLAN) em tambores para co-processamento.	44
Figura 2.9 - Indústria cimenteira	44
Figura 2.10 - Fluxograma do co-processamento em fornos de cimento.	46
Figura 2.11 - Sistema de biopilhas.	47
Figura 2.12 - Sistema de pirólise.	49
Figura 2.13 - Confeção de blocos cerâmicos (Alves, 2003)	51
Figura 2.14 - Representação de um neurônio j da estrutura da rede.	57
Figura 2.15 - Representação da estrutura de rede neural acíclica.	59
Figura 4.1 - Refinaria Presidente Bernades de Cubatão.	73
Figura 4.2 - Localização dos campos de petróleo na região sudeste.	74
Figura 4.3 - Borra oleosa estudada.	75
Figura 4.4 - Fluxograma do procedimento analítico pelo método da EPA.	85
Figura 4.5 - Extração via soxhlet convencional.	86
Figura 4.6 - Fluxograma do procedimento analítico pelo método da EPA 9071B para determinação da fração de voláteis e umidade.	87
Figura 4.7 – (a) Extrator montado; (b) Visão frontal da parte central; (c) Parte inferior; (d) Válvula para coleta do óleo recuperado com solvente; (e) e (f) Visão lateral e superior da placa de teflon perfurada.	88
Figura 4.8 – Extrator experimental projetado para realização da extração do óleo da borra de petróleo.	90
Figura 4.9 - Representação espacial do hexágono 2D com os 9 pontos experimentais.	97
Figura 4.10 - Representação da estrutura da rede neural testada.	99

Figura 5.1 - Evolução do °API para o petróleo nacional.	104
Figura 5.2 – Cromatograma da amostra borra bruta para identificação de PAH através do método óleo.	107
Figura 5.3 – Cromatograma da amostra óleo recuperado (amostra NO1) para identificação de PAH pelo método óleo.	108
Figura 5.4 – Cromatograma comparativo da borra bruta (azul) e resíduo (vermelho) resultante da extração para identificação de PAH pelo método resíduo.	109
Figura 5.5 – Cromatograma da amostra de óleo recuperado (NO1) para coluna TPH através do método óleo.	109
Figura 5.6 – Cromatograma da amostra do resíduo seco RNO1 (extrato) para coluna TPH através do método resíduo.	110
Figura 5.7 – Borra de petróleo após incineração na mufla	111
Figura 5.8 – Curva cinética para determinação do tempo de degradação da borra.	112
Figura 5.9 – Gráfico de Pareto representando o efeito das variáveis isoladas e confundidas para a massa de óleo extraída da borra bruta.	116
Figura 5.10 – Representação do efeito das variáveis isoladas e confundidas para a massa do resíduo no final da extração.	117
Figura 5.11 - Superfície de resposta gerada a partir do modelo quadrático.	119
Figura 5.12 - Representação do percentual acumulado de óleo recuperado por batelada em todos os ensaios.	122
Figura 5.13 - Diagrama de dispersão dos valores experimentais e calculados da fração acumulada de óleo recuperado para 2 neurônios.	124
Figura 5.14 - Diagrama de dispersão dos valores experimentais e calculados da fração acumulada de óleo recuperado para 4 neurônios.	124
Figura 5.15 - Diagrama de dispersão dos valores experimentais e calculados da fração acumulada de óleo recuperado para 6 neurônios.	125
Figura 5.16- Representação dos resíduos (valores experimentais e calculados em função dos resultados experimentais) para o universo de dados do treinamento e teste da RNA gerada com 4 neurônios.	126
Figura 5.17 - Representação dos resíduos (valores experimentais e calculados em função dos resultados experimentais) para o universo de dados do treinamento e teste da RNA gerada com 6 neurônios.	126
Figura 5.18 - Análise dos Desvios do Teste e Treinamento com 4 Neurônios.	127
Figura 5.19 - Diagrama de dispersão dos valores experimentais e calculados da fração	128

acumulada de óleo recuperado para 4 neurônios com 2150 apresentações.

Figura 5.20 – Comparação dos resultados experimentais com os calculados pela RNA 129 para 4N (Doehlert ponto 3). Desvio padrão médio: 0,01 (4N).

Figura 5.21 – Comparação dos resultados experimentais com os calculados pela RNA 129 para 4N (Doehlert ponto central 3). Desvio padrão médio: 0,01 (4N).

Figura 5.22 – Comparação dos resultados experimentais com os calculados pela RNA 130 para 4N (Fatorial fracionado ponto 7). Desvio padrão médio: 0,03 (4N).

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Capacidade de refino no mundo em 2001.	24
Tabela 2.2 - Capacidade de refino das refinarias brasileiras.	25
Tabela 2.3 - Estimativa da geração de borras de petróleo no Brasil.	28
Tabela 2.4 - Estimativa da geração de borras de petróleo no Brasil em 2005.	29
Tabela 2.5 - Composição típica de borra de petróleo.	29
Tabela 2.6 - Classificação dos resíduos quanto à periculosidade (ABNT, 2004).	34
Tabela 4.1 - Métodos de caracterização da borra de petróleo.	76
Tabela 4.2 - Condições aplicadas para determinação do teor de cinzas da borra de petróleo.	83
Tabela 4.3 - Condições experimentais de máximo e mínimo para as variáveis 1, 2, 3, e 4.	93
Tabela 4.4 - Planejamento fatorial completo 2^4 .	93
Tabela 4.5 - Planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} .	94
Tabela 4.6 - Valores codificados do ponto central para as variáveis X_1 e X_2 .	96
Tabela 4.7 - Valores codificados e experimentais para a variável X_1 .	96
Tabela 4.8 - Valores codificados e experimentais para a variável X_2 .	96
Tabela 4.9 - Matriz Doehlert com valores codificados e experimentais.	97
Tabela 5.1 - Teores de CHN e S nas amostras.	105
Tabela 5.2 - Análise de metais pesados nas amostras.	113
Tabela 5.3 - Composição mineralógica da borra.	114
Tabela 5.4 - Matriz Doehlert com valores codificados, experimentais e respostas.	118
Tabela 5.5 - Intervalo de confiança dos parâmetros do modelo quadrático (Equação 29).	119
Tabela 5.6 - Eficiência do processo de extração obtida através dos experimentos.	121
Tabela 5.7 - Dados obtidos em cada configuração testada na RNA com 10000 apresentações.	123
Tabela 5.8 - Parâmetros da camada oculta gerados pela RNA para cada variável de entrada.	130
Tabela 5.9 - Parâmetros da camada de saída gerados pela RNA para cada variável de saída.	130

NOMENCLATURA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional de Petróleo

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CNP - Conselho Nacional de Petróleo

DRX – Difração de Raios-X

EPA – Environmental Protection Agency

ETDI – Estação de Tratamento de Resíduos Industriais

FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

HEM – Material Extraível em Hexano

°API – Grau API

LTC – Conversão a Baixa Temperatura

LSCP – Laboratório de Simulação e Controle dos Processos

PAH – Hidrocarboneto Policíclico Aromático

RPBC – Refinaria Presidente Bernades de Cubatão

RNA – Redes Neurais Artificiais

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

TPH – Hidrocarboneto Total de Petróleo

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

USP – Universidade de São Paulo

Capítulo 1
Introdução Geral

1. Introdução geral

Cada vez mais, a busca por novas fontes de petróleo tem sido intensificada, uma vez que este é o responsável pela movimentação econômica dos países que têm este recurso natural localizado em seus territórios.

A partir da década de 60, começaram a surgir as primeiras preocupações com a questão da disposição final dos resíduos industriais, haja visto que o ritmo de exploração dos recursos naturais exigidos pelo desenvolvimento econômico não correspondia ao tempo que a natureza necessitava para decompor parte destes, contribuindo gradativamente com a degradação ambiental e para um colapso dos recursos naturais em curto período, se medidas para contê-los não tivessem sido tomadas.

A atividade industrial de uma refinaria produz fortes impactos ao meio ambiente onde ela é instalada, pois, além de sua planta ter grandes dimensões, ela gera, através de seu processo produtivo, grandes quantidades de resíduos, emanações, efluentes, riscos inerentes à atividade e transporte de seus produtos (Grillo, 2003).

Souza e Holanda (2003) afirmam que, diariamente, a indústria petrolífera produz enormes quantidades de resíduos com níveis de periculosidade em suas quatro áreas principais (extração de óleo cru, transporte para refinarias e centros de distribuição de produtos, refino de produtos acabados e venda dos produtos aos consumidores), que são basicamente constituídos de hidrocarbonetos na forma de óleo, água e sólidos em diferentes proporções de acordo com cada área. O resíduo mais abundante é o oleoso, o qual apresenta capacidade abrasiva de aglomerar areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa de resíduo final entre 10-20 vezes maior que o resíduo inicial (Santos *et al.*, 2002).

Durante anos o material oleoso era descartado em diques sobre o solo, valas, trincheiras ou em tambores para posterior aterro. A acumulação deste resíduo pode vir a contaminar os corpos hídricos adjacentes, provocando o assoreamento dos rios, mortalidade de peixes, contaminação pela presença de metais pesados, substâncias tóxicas, degradação do solo devido à alta salinidade presente na água produzida e comprometer áreas de preservação ambiental.

A escolha de um método de tratamento dependerá das características físicas, físico-químicas e químicas do resíduo e da disponibilidade de instalações para processar esses materiais, cita Rocca *et al.* (1993) *apud* Alves (2003). Segundo a PETROBRAS (1998) *apud* Alves (2003), a Norma – 2622 identifica algumas operações e processos para tratamento e disposição final de resíduos oleosos: a centrifugação de resíduos, a incineração ou combustão

controlada de resíduos em fornos específicos, o co-processamento em fábricas de cimento, o encapsulamento em materiais aglomerantes para inertização dos resíduos, o processo de degradação biológica de *landfarming*, a disposição em aterros industriais, a biorremediação com microrganismos nativos ou inoculados e a incorporação em materiais cerâmicos.

As fiscalizações dos órgãos ambientais e organizações, nacionais e internacionais têm se mostrado mais atuantes frente aos problemas que estes podem ocasionar ao meio ambiente, tendo em vista encontrar soluções ambientalmente seguras com tecnologia limpa.

Com o avanço tecnológico, soluções relacionadas ao tratamento, reutilização e recuperação, tanto do óleo presente no material quanto de solos contaminados por borra de petróleo, têm apontado resultados satisfatórios possibilitando o acoplamento a outros materiais, como na construção civil em processos de sinterização de massas argilosas concomitantemente sendo uma forma de reciclagem de resíduos do setor petrolífero, bem como em sistemas de impermeabilização em aterros industriais.

Assim, a borra oleosa constitui o material a ser estudado no presente trabalho, tendo-se como objetivo recuperar o óleo presente na borra, a fim de que este possa ser reaproveitado como combustível na própria planta industrial ou em outras afins, ou ainda retornar ao processo de refino. Para alcançar tal objetivo, desenvolveu-se uma metodologia via processo de extração, seguido de filtração e destilação, sob condições operacionais que resultasse em uma boa eficiência de extração na recuperação do óleo e viabilizasse a aplicação na indústria.

A relevância dos ensaios não se deteve apenas em recuperar o óleo da borra, mas também em sugerir, a partir das análises de caracterização do resíduo final (resultante da extração), uma forma de destinação econômica-ecológica.

Este trabalho está dividido em sete (7) Capítulos, os quais são brevemente descritos a seguir:

Inicialmente, neste Capítulo 1, foi apresentado um breve comentário sobre a importância do estudo de tratamento de resíduos industriais, especificamente no que concerne à borra de petróleo, enfatizando a problemática desde as primeiras explorações até os dias de hoje.

O Capítulo 2 trata dos aspectos relacionados à indústria de petróleo, mostrando o crescimento do setor e com ele a geração de seus resíduos. Nesse item buscou-se mostrar as técnicas aplicadas ao tratamento de resíduos industriais, especialmente às direcionadas à borra de petróleo. Além disso, foi feita uma abordagem sobre a metodologia empregada, partindo do princípio clássico da extração e a aplicação do estudo de redes neurais artificiais.

No Capítulo 3 é apresentada a evolução das tecnologias de tratamento adotadas ao resíduo da borra oleosa até o momento presente.

O Capítulo 4 mostra a caracterização do material, as metodologias desenvolvidas, a descrição dos equipamentos utilizados e os planejamentos aplicados aos experimentos.

Os resultados dos ensaios realizados são apresentados e discutidos no Capítulo 5.

No Capítulo 6 apresentam-se as conclusões com base nos resultados alcançados e percepções obtidas no decorrer das análises.

Por fim, a lista com todas os documentos consultados para validar as informações contidas no desenvolvimento do trabalho em epígrafe.

No Apêndice estão disponíveis gráficos e tabelas para maiores esclarecimentos e complementação das informações discutidas no corpo do trabalho.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2. Aspectos Teóricos

O presente capítulo traz a abordagem sobre os aspectos teóricos relacionados ao trabalho em epígrafe, a fim de que os conceitos envolvidos com relação à temática do trabalho possam ficar mais bem esclarecidos e as idéias, bem fundamentadas.

2.1 - A indústria do petróleo

A palavra petróleo tem origem do latim *petra* (petro) e *oleum* (óleo). O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio, chamadas de hidrocarbonetos. Admite-se que esta origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton – organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados e outros – causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias. Estes organismos decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformados na substância oleosa que é o petróleo (Neiva, 1986 *apud* Alves, 2003).

O petróleo é um combustível fóssil de grande significado para a economia mundial, que também apresenta um problema devido à sua freqüente introdução no meio ambiente, não apenas pelas atividades de transporte deste combustível como também pela sua larga utilização industrial (Nascimento, 2003). A partir do petróleo são obtidas substâncias diversas como os combustíveis, os óleos e massas lubrificantes, os asfaltos, as tintas e os plásticos.

No Brasil, a exploração de petróleo teve início no século XIX quando a primeira sondagem profunda foi realizada entre 1892 e 1896, no Município de Bofete, Estado de São Paulo, por Eugênio Ferreira Camargo, continuando até 1938 com as explorações sob o regime de livre iniciativa. Neste mesmo ano, criou-se o Conselho Nacional de Petróleo (CNP) e se decretou a nacionalização das riquezas do subsolo brasileiro. Mas foi a partir de 1939 na localidade de Lobato/BA que o primeiro poço foi perfurado nascendo, a partir desta data, a indústria nacional de petróleo. As perfurações prosseguiram em pequena escala, até que, em 3 de outubro de 1953, durante o governo do Presidente Getúlio Vargas, promulgou-se a Lei 2004, criando a PETROBRAS, marcando a história do país (CEPETRO, 2006).

Da década de trinta, até os dias atuais, a indústria do petróleo vem crescendo progressivamente. Foram descobertos novos campos petrolíferos, aperfeiçoadas as explorações submarinas, construídos superpetroleiros transoceânicos, inaugurados terminais de carga e descarga de petróleo e derivados de refinarias e oleodutos interestaduais e internacionais. Conseqüentemente, foram sendo liberados cada vez mais petróleo, seus derivados e resíduos oleosos ao meio ambiente, provenientes dos motores e das lavagens de tanques de navios cargueiros, petroleiros e pesqueiros, da descarga de água de lastro, e os vazamentos provenientes das operações de carga e descargas de portos (CETESB, 2004 *apud* Pires, 2004), além de outros advindos das atividades *onshore* (produção em terra) e *offshore* (produção no mar).

Segundo Pires (2004), paralelamente a esse desenvolvimento houve também o crescimento e o despertar de uma consciência ambiental, voltada aos problemas causados ao meio ambiente por essa e por outras indústrias impactantes, havendo um maior rigor de órgãos e agências ambientais do governo, organizações não governamentais (ONG's), ministério público e a sociedade em geral. Nasceu também nas próprias indústrias impactantes o espírito de preservação e solução para que suas atividades sejam menos ofensivas ao meio ambiente.

Nas fases de perfuração e produção, os cuidados maiores são com o lançamento de resíduos, além da prevenção e do controle de acidentes de poços. No transporte de petróleo e derivados, a preocupação é com a adoção de medidas preventivas e de controle, para evitar derrames de óleo. Nas refinarias, a PETROBRAS tem desenvolvido e implantado sistemas de tratamento para todos os efluentes potencialmente poluidores: chaminés, filtros e outros dispositivos e instalações que evitam a emissão de gases, vapores e poeiras tóxicas para a atmosfera. Os despejos líquidos são tratados por processos físico-químicos e biológicos antes de serem lançados nos rios ou no mar. Os resíduos sólidos são reciclados para utilização própria ou venda a terceiros. Os não reciclados são tratados em unidades de recuperação de óleo e de biodegração natural, nos quais em determinadas condições microrganismos do solo degradam os resíduos sólidos [PETROBRAS, 2006 (b)], porém esta prática atualmente não tem sido mais aceita face aos problemas de contaminação e lixiviação de substâncias e elementos altamente tóxicos aos corpos hídricos.

A indústria de petróleo, como por exemplo, a PETROBRAS, em decorrência de uma intensa atividade de exploração e produção de petróleo, é responsável por grande parte da geração de resíduos, os quais são considerados tóxicos e poluentes ao meio ambiente. Dentre estes, pode-se citar os resíduos oleosos e viscosos formados durante as etapas de produção, de

transporte e de refino de petróleo. Esses resíduos oleosos, denominados borras, são emulsões basicamente compostas por: óleo, água, sólidos grosseiros, agentes tensoativos e estabilizadores. Ururahy *et al.* (1998) e Manusrov *et al.* (2001) ressaltaram que devido à composição da borra ser extremamente variável dificulta o seu reaproveitamento, além de conferir-lhe significativa recalcitrância.

Em Taiwan, muitas borras oleosas são oriundas dos tanques de armazenamento de petróleo e lodo biológico das plantas de tratamento de efluentes das refinarias. Algumas borras oleosas estão incluídas como resíduos perigosos numa lista de rejeitos de fontes específicas de acordo com o ato de regulamentação Conservação e Recuperação de Recursos (RCRA). A borra de petróleo é um dos maiores resíduos industriais que necessita ser tratada pela refinaria ou indústria petroquímica (Shie *et al.*, 2004).

Desde o século XIX o homem tem desenvolvido e aperfeiçoado várias técnicas e atividades industriais, visando aumentar o seu potencial na produção, se possível, com melhor qualidade. Dessa produção em massa, resultam quase sempre, resíduos industriais, ou seja, descartes que, muitas vezes, são lançados inadvertidamente no meio ambiente sem tratamento prévio, impactando o solo, o ar, a água e, conseqüentemente, a fauna, a flora e o homem. Essa prática acarreta prejuízos econômicos e ambientais incalculáveis.

Técnicas analíticas para determinação do grau de contaminação estão sendo cada vez mais aprimoradas tanto para a avaliação dos impactos de petróleo no meio ambiente decorrente de vazamento, disposição inadequada dos resíduos oleosos quanto para avaliação da eficiência de novas tecnologias para a remediação de áreas atingidas e a própria degradação do resíduo oleoso.

2.2 - Geração de resíduos de petróleo

A poluição ambiental por derivados de petróleo, óleos e graxas é um problema de escala mundial e a cada ano, a quantidade de resíduos oleosos emitidos por indústrias de diversos ramos aumenta bruscamente (Jacobucci, 2000 *apud* Fasanella 2005).

A partir da II guerra mundial, a mudança da base do carvão para o petróleo como matriz energética associada ao rápido avanço na tecnologia de sínteses químicas e de processos industriais, possibilitou o aumento no número e na capacidade de reprodução das refinarias de petróleo, que ofereceram inúmeros e graves riscos em todas as suas atividades (Souza e Freitas, 2002 *apud* Fasanella, 2005).

O petróleo e os seus derivados estão entre os principais poluentes do ambiente, juntamente com os metais pesados, organoclorados e compostos altamente voláteis, todos decorrentes da intensa utilização do ambiente marinho pela indústria petrolífera seja pela produção *offshore* ou pelo transporte marítimo de óleo cru e derivados, enfatiza Patin (1982) *apud* Nascimento (2003). Os vazamentos considerados normais no processo de transporte marítimo representam cerca de 98% das perdas totais de petróleo e derivados, enquanto que as perdas acidentais correspondem aos 2% restantes, contribuindo com o lançamento de aproximadamente, 400.000 toneladas/ano de óleo, sendo que cerca de 70% dos casos ocorrem durante as operações de carga e descarga dos navios nos portos e terminais petrolíferos (IPIECA, 1991).

As indústrias de petróleo lidam diariamente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (Bratberg e Hopkings, 1995 *apud* Fasanella, 2005).

As 756 refinarias do mundo (World Oil 2001 *apud* Aires, 2002) com uma capacidade instalada para processar 81,5 milhões de barris/dia de petróleo (Tabela 2.1), devem produzir um volume aproximado de 1,2 milhão de barris/dia de borras, considerando 1,5 % do total produzido. No Brasil 98,7% do petróleo é refinado pela PETROBRAS, o restante é refinado por empresas particulares: Ipiranga (RS) e Manguinhos (RJ). Em 2002, a Companhia de economia mista, com suas 11 refinarias tinha a capacidade de refino de 1.868.000 barris/dia, sendo o seu parque de refino considerado pelo periódico internacional *Petroleum Intelligence Weekly* como o 10º maior do mundo em capacidade instalada. Até o ano de 2005, esta posição era de 14º com capacidade de refino de 1.985.000 barris/dia [PETROBRAS, 2006 (b)].

Tabela 2.1. Capacidade de refino no mundo em 2001.

Continente	Número de Refinarias	Destilação de Petróleo (milhões de barris/dia)
Ásia	203	19.643.997
Europa Ocidental	108	14.434.402
Europa Oriental	100	12.048.607
Oriente Médio	45	5.952.940
África	46	3.044.152
América do Norte	182	19.977.640
América Central e do Sul	72	6.448.058
Brasil	13	1.823.000*
Mundo todo	756	81.549.796

Fonte: T&N Petróleo 2001

*BP Statistical Review of World Energy June 2006

Para registro da geração dos resíduos, as empresas costumam utilizar um instrumento denominado Cadastro de Atividades Geradoras de Resíduos ou Inventário de Resíduos. Um instrumento que permite obter informações técnicas sobre a quantidade gerada, a caracterização e os sistemas de destinação adotados pelas empresas. Entretanto, este instrumento é um documento confidencial e estratégico das empresas, restringindo-se ao cooperativo e aos órgãos ambientais quando as fiscalizam para quantificação do volume de seus resíduos, como por exemplo a borra oleosa, gerado nas refinarias e oleodutos no Brasil limitando-se ao público em geral.

De acordo com Aires (2002), para a estimativa do volume de borra de petróleo gerado diariamente no Brasil foi tomada por base a quantidade de óleo refinado por dia em todas as refinarias brasileiras (Tabela 2.2), quer as de economia mista, quer as privadas, sendo estas informações advindas da confidencialidade do Cadastro de Atividades de Resíduos.

Tabela 2.2. Capacidade de refino das refinarias brasileiras.

REFINARIAS BRASILEIRAS/ESTADO	SIGLA	Capacidade de Refino em 2000 (10³b/d)*	Capacidade de Refino em 2005 (10³b/d)**
Fábrica de Lubrif. e Derivados do NE/CE	LUBNOR	6	6
Refinaria de Capuava/SP	RECAP	44	53
Refinaria de Manaus/AM	REMAN	46	46
Refinaria Gabriel Passos/MG	REGAP	151	151
Refinaria Presidente Bernardes/SP	RPBC	170	170
Refinaria Getúlio Vargas/PR	REPAR	189	189
Refinaria Alberto Pasqualini/RS	REFAP	189	189
Refinaria Henrique Lage/SP	REVAP	214	251
Refinaria Duque de Caxias/RJ	REDUC	226	242
Refinaria Landulpho Alves/BA	RLAM	306	323
Refinaria de Paulínia/SP	REPLAN	327	365
Refinaria de Ipiranga/RS	-	13	17
Refinaria de Petróleo de Manguinhos/RJ	-	14	-
TOTAL	-	1895	2002

Fonte: Relatório anual das empresas *apud* Aires (2002).
PETROBRAS**

A Unidade de Negócios de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas (PETROBRAS/UN-SEAL) é a maior produtora de borras oleosas em seu Ativo de Produção Sergipe-Terra (ATP/ST). Estas são originadas principalmente nos separadores água e óleo (SAO), na recepção de carros a vácuo e nas limpezas de tanques e vasos das Estações Coletoras. No ano de 2003 foi registrada uma geração de 500 m³/mês de borras oleosas no ATP/ST, os quais foram acumulados em diques (Figura 2.1) de borras de petróleo, localizados na área de tratamento e destinação final de resíduos daquela unidade operacional da PETROBRAS, conforme referenciado em Alves (2003).



Figura 2.1 – Dique alto do Morro de Jericó/SE em 2002 (Alves, 2003).

A Bacia de Campos, localizada no Sudeste do Brasil, é responsável por mais de 80% da produção nacional de petróleo [PETROBRAS (2003) *apud* Souza e Holanda (2003)]. Nos seus diversos campos de petróleo estão em operação cerca de 38 plataformas de produção fixas e móveis, as quais geram mais de 80 ton/mês de borra de petróleo, ressaltam Souza e Holanda (2003). Somente na Bacia de Campos, segundo levantamento efetuado em 1996, houve um acúmulo estimado em torno de 2.000 toneladas de borra oleosa e uma geração de 35.000 toneladas/mês [PETROBRAS (1999) *apud* Oliveira (2002)].

De acordo com Aride (2003) o volume gerado desse resíduo varia muito de local para local, pois depende, não só do volume de petróleo produzido, mas também das quantidades de resíduos gerados através de outras operações e, também, pela ocorrência de acidentes.

Saneamento Ambiental (1998) e Alves (1998) *apud* UNILIVRE (2005a) comentaram que o gerenciamento dos resíduos sólidos industriais foi apontado no IV Simpósio Nacional de Gerenciamento Ambiental na Indústria como um dos principais problemas vivenciados pelas empresas na área de meio ambiente. Segundo o levantamento realizado pela CETESB

(Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) – que, embora contestado por alguns, ainda era praticamente o único referencial que se tinha sobre os quantitativos de resíduo sólidos industriais – somente no estado de São Paulo são gerados anualmente 535 mil toneladas de resíduos Classe I, perigosos, e 25 milhões de toneladas de resíduos Classe II, que são menos problemáticos em termos de potencial poluidor. Destas 535 mil toneladas de resíduos Classe I, 53% são tratados, 31% são estocados e 16% são dispostos no solo. Quanto aos de Classe II, 35% vão para tratamento, 2% são estocados e 63% são dispostos.

Para quantificar as borras geradas nas plantas industriais, se faz necessário estimar a densidade do petróleo. Entretanto, existem vários tipos de petróleo e sua composição está intrinsecamente relacionada à viscosidade e densidade. Aires, em 2002, realizou este estudo considerando doze (12) amostras de petróleo (pesados e leves) de vários Estados brasileiros, escolhidos de forma aleatória, para estimar a densidade do petróleo, obtendo um valor médio de 0,8806 t/m³. Mediante tal estimativa, o autor calculou a carga máxima de petróleo processada em cada refinaria brasileira considerando também que 1 m³ equivale a 6,29 barris. Desta forma, o autor efetuou três estimativas sobre a quantidade de borras geradas diariamente nas refinarias brasileiras com base nas cargas processadas (Tabela 2.3): 0,1% (visão bastante otimista), 0,5% (mais realista) e 1,5% (pessimista).

Tomando-se como referência a capacidade de refino, em 2005, apresentada na Tabela 2.2 e com base na estimativa apresentada na Tabela 2.3, estimou-se a geração de borras para este intervalo, conforme Tabela 2.4.

Mesmo com o encerramento das atividades na produção de petróleo da Refinaria de Mangueiras, localizada no Rio de Janeiro, em agosto de 2005, houve um aumento de 107.000 barris/dia na capacidade de refino das refinarias brasileiras neste mesmo ano, isto também implica, no aumento da geração de resíduos oleosos que, para as três estimativas efetuadas, variaram neste intervalo de tempo entre 14,97 a 224,59 toneladas/dia. A Refinaria de Mangueiras produz biodiesel (ELETROSUL, 2006).

Tabela 2.3. Estimativa da geração de borras de petróleo no Brasil.

REFINARIAS	Capacidade de Refino (10 ³ b/d)	Carga Refinada (t/d)	Borras de Petróleo (t/d)		
			0,1%	0,5%	1,5%
LUBNOR	6	840	0,84	4,20	12,60
RECAP	44	6160	6,16	30,80	92,40
REMAN	46	6440	6,44	32,20	96,60
REGAP	151	21141	21,14	105,71	317,12
RPBC	170	23801	23,80	119,01	357,02
REPAR	189	26461	26,46	132,31	396,92
REFAP	189	26461	26,46	132,31	396,92
REVAP	214	29961	29,96	149,81	449,42
REDUC	226	31641	31,64	158,21	474,62
RLAM	306	42842	42,84	214,21	642,63
REPLAN	327	45782	45,78	228,91	686,73
IPIRANGA	13	1820	1,82	9,10	27,30
MANGUINHOS	14	1960	1,96	9,80	29,40
TOTAL	1895	265312	265,31	1326,56	3979,69

Fonte: Aires (2002)

Tabela 2.4. Estimativa da geração de borras de petróleo no Brasil em 2005.

REFINARIAS	Capacidade de Refino (10 ³ b/d)	Carga Refinada (t/dia)	Borras de Petróleo (t/dia)		
			0,1%	0,5%	1,5%
LUBNOR	6	840	0,84	4,20	12,60
RECAP	53	7420	7,42	37,10	111,30
REMAN	46	6440	6,44	32,20	96,60
REGAP	151	21141	21,14	105,71	317,12
RPBC	170	23801	23,80	119,01	357,02
REPAR	189	26461	26,46	132,31	396,92
REFAP	189	26461	26,46	132,31	396,92
REVAP	251	35140	35,14	175,70	527,10
REDUC	242	33880	33,88	169,40	508,20
RLAM	323	45220	45,22	226,10	678,30
REPLAN	365	51100	51,10	255,50	766,50
IPIRANGA	17	2380	23,80	11,90	35,70
TOTAL	2002	280284	280,28	1401,44	4204,28

Vaz (2003) ressaltou que a periodicidade de limpeza dos tanques de armazenamento de óleo e de produtos refinados tem por base os *standards* técnicos estabelecidos pelas normas do *American Petroleum Institute (API)*: API 653 e API PuBL 30291. Os tanques de armazenamento são limpos com a seguinte periodicidade:

- Reservatórios de gasóleo e componentes – de 4 em 4 anos;
- Reservatório de gasolina – de 8 em 8 anos;
- Reservatórios de outros produtos petrolíferos – de 8 em 8 anos;
- Reservatório de óleo – de 15-20 em 15-20 anos.

Apesar desta periodicidade, praticamente todos os anos há limpeza nos tanques.

2.2.1 - Borra oleosa

A borra oleosa é um material com aspecto pastoso, quase sólido, constituído de areia (mistura de argila, sílica e óxidos) contaminada com óleo, água produzida e produtos químicos utilizados no processo de produção de petróleo. A formação deste resíduo é oriundo de filtros de petróleo nas plataformas, da limpeza de permutadores e da parte inferior dos tanques de armazenamento de petróleo e seus derivados (diesel, gasolina, GLP, nafta petroquímica, solventes, querosene, óleos lubrificantes, parafinas, óleo combustível, asfalto e outros). Além disso, em tanques de navios petroleiros ou em oleodutos.

É comum, nas borras de petróleo, expostas ao ar livre, a presença de água (Tabela 2.5): cerca de 50% na superfície e de 2% em amostras coletadas a maior profundidade. Nelas também se encontram de 4 a 7% de sedimentos constituídos, principalmente de halita, calcita, caulinita e quartzo. O restante da borra é constituída naturalmente de hidrocarbonetos de petróleo (Louvisse *et al.*, 1994 *apud* Aires, 2002).

Tabela 2.5. Composição típica de borra de petróleo.

Amostra de Borra	1	2	3	4	5
Água (%p/p)	55,35	50,32	49,4	45,73	38,69
Óleo (%p/p)	36,02	42,88	43,6	47,84	55,4
Sedimento (%p/p)	7,67	6,64	7,10	5,87	6,62
Total	99,04	99,84	100,10	99,44	100,71

Fonte: Aires, 1999c *apud* Aires, 2002.

Na fase oleosa das borras de petróleo, encontram-se 40 a 60% de hidrocarbonetos saturados, 25 a 40 % de aromáticos, 10 a 15% de resinas e 10 a 15% de asfaltenos (Aires 1999c *apud* Aires 2002). Segundo o mesmo autor, nos aromáticos, é muito freqüente a presença de benzeno, parcialmente responsável pela inflamabilidade da borra de petróleo e sua conseqüente classificação como resíduo perigoso (Classe I).

2.2.2 - Impactos ambientais

Há trinta anos, poucos podiam imaginar que a poluição se transformaria em um problema capaz de afetar todo o planeta, prejudicando os ecossistemas e o próprio clima da Terra. Uma das maiores causas da poluição é a queima dos combustíveis fósseis (Rohden, 2005). Esses combustíveis são usados para gerar eletricidade, aço, produtos metalúrgicos e químicos, aquecer em fábricas trocadores de calor, evaporadores, fornos, além de movimentar veículos. Quando os combustíveis são queimados, seus resíduos são liberados para atmosfera ocasionando problemas sérios para o ecossistema como o aquecimento global, chuvas ácidas, efeito estufa, aumento do nível do mar e conseqüentemente, o comprometimento da perpetuação da biodiversidade da natureza. Diante deste fato, faz-se necessária a conscientização sobre os impactos ambientais ocasionados pelas atividades de exploração de petróleo, refino e tratamento dos seus resíduos e a busca de soluções que possam minimizá-los.

A principal fonte de energia ainda hoje - os combustíveis fósseis - está no setor de petróleo, o qual gera a borra de petróleo, resíduo de difícil tratamento e destinação final. De acordo com Alves (2003), a disposição, tratamento e/ou reciclagem de tais resíduos constituem aspectos de grande importância na definição de políticas de gestão sustentável, prioridade das empresas que os produzem.

Rohden (2005) diz que muito tem sido feito para reduzir a poluição resultante da queima de combustíveis fósseis, mas ainda não é o bastante.

Segundo Alves (2003), um dos impactos causados pela atividade de exploração e produção de petróleo é a geração de resíduos sólidos oleosos que necessitem de tratamento e destinação final adequados para não colocar em risco a saúde da população local e a sanidade do meio ambiente.

A simples acumulação da borra oleosa sobre o solo já se constitui em um impacto ambiental, que precisa ser mitigado pela minimização dos resíduos através da redução na

fonte, reutilização ou reciclagem, conforme orienta a política dos 3R's (Redução, Reutilização e Reciclagem) oficializada na Agenda 21, a qual apresenta um planejamento estratégico e universal no século XXI, estabelecendo uma verdadeira parceria entre governos e sociedades, servindo de guia para as ações do governo e de todas as comunidades que procuram o desenvolvimento sem com isso destruir o meio ambiente. Trata-se de um planejamento do futuro com ações de curto, médio e longo prazo, mostrando um roteiro de ações concretas, com metas, recursos e responsabilidades definidas (PETROBRAS, 2005; DESTINOAZUL, 2003 *apud* Alves, 2003).

Nos últimos anos tem ocorrido um crescente interesse na prevenção da poluição ambiental, minimização de resíduos e desenvolvimento sustentado, sobretudo no campo dos materiais (Amaral & Domingues, 1990; Curran, 1992 *apud* Alves, 2003). A busca por medidas de ações corretivas, preventivas para solucionar os problemas de impacto ambiental, causados, principalmente, pelos poluentes industriais, passou a ser um desafio constante para as indústrias. Estas têm procurado em parcerias e/ou convênios com centros de pesquisas, instituições de ensino e órgãos responsáveis pela defesa e preservação do meio ambiente, encontrar novas alternativas para a deposição de seus resíduos. As fomentações desta união são os benefícios não somente à sociedade, mas primordialmente ao meio ambiente, visto que há a formação, capacitação e qualificação de profissionais, melhoria de instalações físicas, laboratoriais e financiamento de projetos direcionados à aplicação industrial e geração de novas oportunidades no âmbito profissional.

Os frutos deste investimento são as inovações tecnológicas que emergem para solucionar os problemas já existentes no setor industrial e que se agravaram ao longo dos anos, especialmente os da indústria do petróleo.

Com as inovações tecnológicas, a reutilização e reciclagem dos resíduos industriais resultantes das operações de produção, têm contribuído para a fabricação de novos materiais e em alguns setores possibilitando a sua agregação a matéria-prima buscando manter ou melhorar a qualidade de seus produtos. Beneficiando ao próprio setor industrial com a diminuição dos custos energéticos e contribuindo para redução dos impactos ambientais.

De acordo com Kraemer (2006), há atualmente mais de 7 (sete) milhões de produtos químicos conhecidos, e a cada ano outros milhares são descobertos. Isso dificulta, cada vez mais, o tratamento efetivo do resíduo. São os resíduos industriais os maiores responsáveis pelas agressões fatais ao meio ambiente. Neles estão incluídos produtos químicos (cianuretos, pesticidas, solventes) e metais pesados (mercúrio, chumbo, cádmio, etc.) que ameaçam os ciclos naturais onde são normalmente dispostos.

Particularmente, os efeitos dos impactos ambientais advindos dos resíduos derivados de petróleo repercutem na flora e na fauna por ação física (abafamento e redução da luminosidade), ambiental (alterando o pH, diminuindo o oxigênio dissolvido e a quantidade de alimento disponível) e tóxica. Os acidentes de derramamento de óleos por navios petroleiros e a disposição de tais resíduos em solo são exemplos que podem ser citados na história das agressões ao meio ambiente.

O principal responsável por essas conseqüências danosas à saúde ambiental são os hidrocarbonetos, que de acordo com Zillio e Pinto (2002) *apud* Nascimento (2003), o petróleo brasileiro está agrupado em dois conjuntos distintos. O primeiro grupo são os petróleos com teor de hidrocarbonetos saturados acima de 55%, que apresentam valores de °API superiores a 29. O segundo são óleos com °API inferior a 29 e possuem uma composição tal que os saturados estão abaixo de 55%, e ambos os teores de aromáticos e polares estão abaixo de 35%. Entre os hidrocarbonetos do petróleo, de um modo geral, a toxicidade dos compostos pesados é maior. Entretanto, na água, os efeitos tóxicos serão maiores com os componentes mais leves, como parafinas de C₁₂ a C₁₄ pelo fato de serem mais solúveis. De modo geral, pode-se definir que os óleos leves (refinados ou não) têm principalmente o efeito químico sobre as comunidades biológicas, enquanto que óleos pesados têm efeitos físicos sobre as mesmas (Milanelli, 1994 *apud* Nascimento, 2003).

2.2.3 - Classificação dos resíduos

Desde maio de 2004 as normas técnicas ABNT NBR's 10004 10005, 10006 e 10007, criadas em 1987, foram revisadas passando estas a serem válidas em novembro deste mesmo ano. A ABNT (Associação de Brasileira de Normas Técnicas) levando em consideração a crescente preocupação da sociedade com relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável, criou a Comissão de Estudo Especial Temporária de Resíduos Sólidos (ABNT/CEET-00.01.34) para revisar a ABNT NBR 10004 referente à Classificação dos Resíduos Sólidos, visando aperfeiçoá-la e, desta forma, fornecer subsídios para o gerenciamento de resíduos sólidos.

A ABNT compreendeu que havia necessidade da revisão da norma NBR 10004 estabelecendo em suas premissas, a correção, complementação, atualização e desvinculação do processo de classificação em relação apenas à disposição final de resíduos sólidos.

A classificação dos resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes, as características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias, cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido, conforme mencionado na NBR 10004 (ABNT, 2004).

A segregação dos resíduos na fonte geradora e a identificação da sua origem são partes integrantes dos laudos de classificação, segundo as quais a descrição de matérias-primas, dos insumos e do processo no qual o resíduo foi gerado devem ser explicitados. A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem (ABNT, 2004).

Dentre os tipos de resíduos gerados nas diversas atividades desenvolvida pelo homem, ressaltam-se três como principais:

- Resíduos domiciliares e urbanos;
- Resíduos hospitalares;
- Resíduos industriais.

No contexto deste trabalho, o resíduo em discussão são os resíduos industriais, mas precisamente condizentes à indústria do petróleo.

Rocca (1993) *apud* Carmo (2003) enfatizou que são considerados resíduos sólidos industriais, os resíduos em estado sólido e semi-sólido que resultam da atividade industrial, incluindo os lodos permanentes das instalações de tratamento de águas residuárias, aqueles gerados em equipamentos de controle de poluição, bem como, determinados líquidos cujas particularidades tornam inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos d'água, ou exijam, para isto soluções economicamente viáveis, em face da melhor tecnologia disponível.

Levando-se em consideração as propriedades físico-químicas dos resíduos gerados por atividades industriais, estes podem oferecer riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde humana se destinados erradamente.

Flohr *et al.* (2005) enfatizaram que um resíduo é classificado de acordo com a ABNT NBR 10004, por apresentar periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e/ou patogenicidade, que mostram pelo menos uma das características definidas pela norma supracitada.

Os resíduos são classificados em duas categorias apresentadas na Tabela 2.6. A periculosidade dos resíduos é definida em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, que podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente. No

primeiro, provocando ou acentuando significativamente um aumento na mortalidade ou incidência de doenças, e no segundo quando manuseado ou destinado de forma inadequada.

Tabela 2.6. Classificação dos resíduos quanto à periculosidade (ABNT, 2004).

RESÍDUOS	CARACTERÍSTICAS
Classe I	Perigoso, inflamável, reativo, corrosivo, tóxico e patogênico;
Classe II A	Não-inertes (podem ter propriedades de biodegradabilidade, solubilidade em água e combustibilidade);
Classe II B	Inerte (que não apresentam risco de inflamabilidade, corrosividade, combustibilidade e quando solúvel em água não afeta os padrões de potabilidade).

A ABNT NBR 10004 ainda chama atenção para os resíduos classe II B – Inerte – alertando para quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10007 (ABNT, 2004), e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto de cor, turbidez, dureza e sabor.

A borra de petróleo está na listagem dos resíduos perigosos (Classe I). Entretanto, recentes estudos envolvendo este resíduo oleoso, assim como outros compostos orgânicos alifáticos e aromáticos submetidos a processos de inertização ou encapsulamento, têm conduzido para uma reclassificação. Em tais processos são utilizados adsorventes industriais, especialmente desenvolvidos para adsorção e encapsulamento deste tipo de resíduo de forma irreversível, tornando-se estáveis às condições de lixiviação e solubilização. Desses processos resulta o material adsorvente formalmente saturado, o qual, de acordo com os órgãos ambientais, pode ser disposto em aterros sanitários, sendo classificado como resíduo Classe II A (Vieira e Monteiro, 2006 e Silva *et al.*, 2006).

A escolha do tipo de tratamento e disposição dos resíduos é feita mediante sua classificação. Nesta etapa, avaliam-se as questões técnicas e econômicas com relação ao manuseio, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte e destino final. No caso dos resíduos industriais tem-se uma maior atenção por apresentarem periculosidade potencial à saúde pública, ambiente e se caracterizarem pela letalidade e persistência no meio.

2.2.4 - Tratamento e disposição final dos resíduos industriais

A problemática do descarte dos resíduos industriais, em especial os perigosos, impulsionou mundialmente a investigação por novas técnicas de tratamento e disposição adequada.

Uma grande variedade de métodos físicos e químicos estão disponíveis para a recuperação de solos poluídos por substâncias perigosas, entre elas os hidrocarbonetos de petróleo. Processos como incineração, extração de vapores do solo, recuperação de produto livre, extração com solvente, lavagem do solo, degradação química e barreiras físicas podem ser utilizadas para essa finalidade. Muitos desses métodos, entretanto, apresentam elevados custos e nem sempre promovem uma completa destruição dos poluentes (Balba *et al.*, 1998 *apud* Morais, 2005).

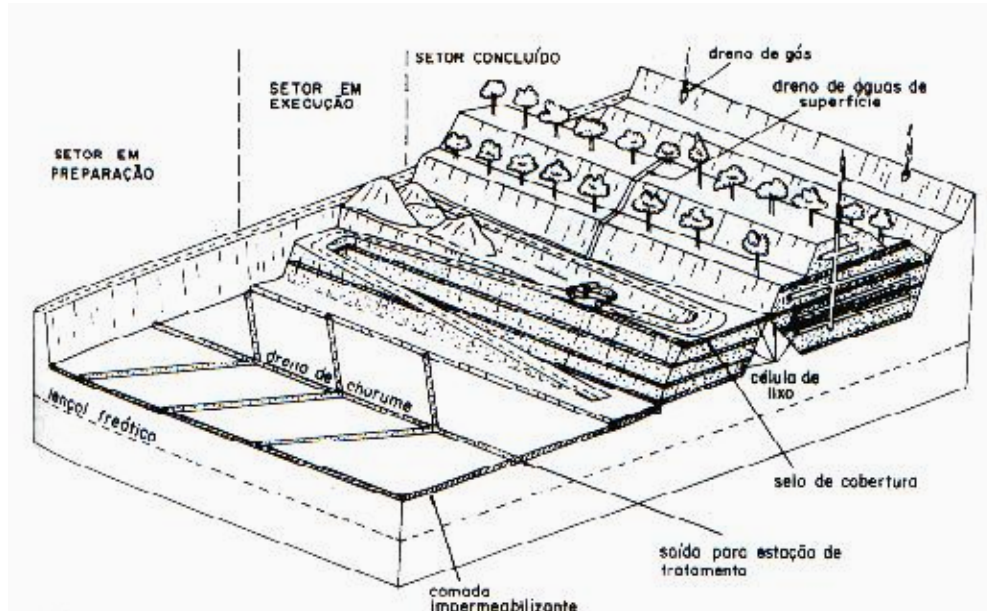
No início não havia muita preocupação com a forma em que os resíduos gerados nos parques industriais estavam sendo dispostos no meio ambiente. O descarte feito a céu aberto sobre o solo, trincheiras, grandes valos para posteriormente serem aterrados sem o mínimo preparo do terreno eram as soluções encontradas pelo setor industrial como forma de eliminar os seus resíduos.

Com a crescente geração de resíduos deu-se início aos primeiros questionamentos quanto ao tipo de compostos presentes nos resíduos e os riscos que estes poderiam causar ao meio ambiente. Normas técnicas orientadas com especificações para construção de aterros industriais, classificação, armazenamento, condicionamento e outros destinos foram elaborados por instituições internacionais e nacionais.

Grande parte dos resíduos industriais tem como destino os aterros industriais e a incineração. Estas técnicas são as mais comuns desde a expansão industrial. Ainda hoje continuam sendo as práticas usuais de destino de muitas empresas.

Os aterros industriais ou *landfillings* (Figura 2.2) são áreas impermeabilizadas destinadas à deposição de resíduos em células ou módulos (Duel & Holliday, 1997 *apud* Aires, 2002). Estes aterros horizontais (terraplanados) são projetados e implantados especialmente para a disposição de resíduos sólidos industriais compatíveis entre si (Baud-Grasser *et al.*, 2000 *apud* Aires, 2002; Rocca, 1993 *apud* Carmo, 2003). Estes consistem em uma forma de disposição no solo que, fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, tem como objetivo garantir um confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública, além de serem os mais baratos entre outras técnicas conhecidas. Entretanto, para alguns tipos de resíduos industriais esta técnica torna-se

restrita mediante necessidade de tais resíduos passarem antes por um pré-tratamento para posterior aterramento, quando nenhuma outra técnica de reuso ou reciclagem aplica-se aos mesmos. No Brasil, esse tipo de aterro é pouco indicado à disposição de borras de petróleo.



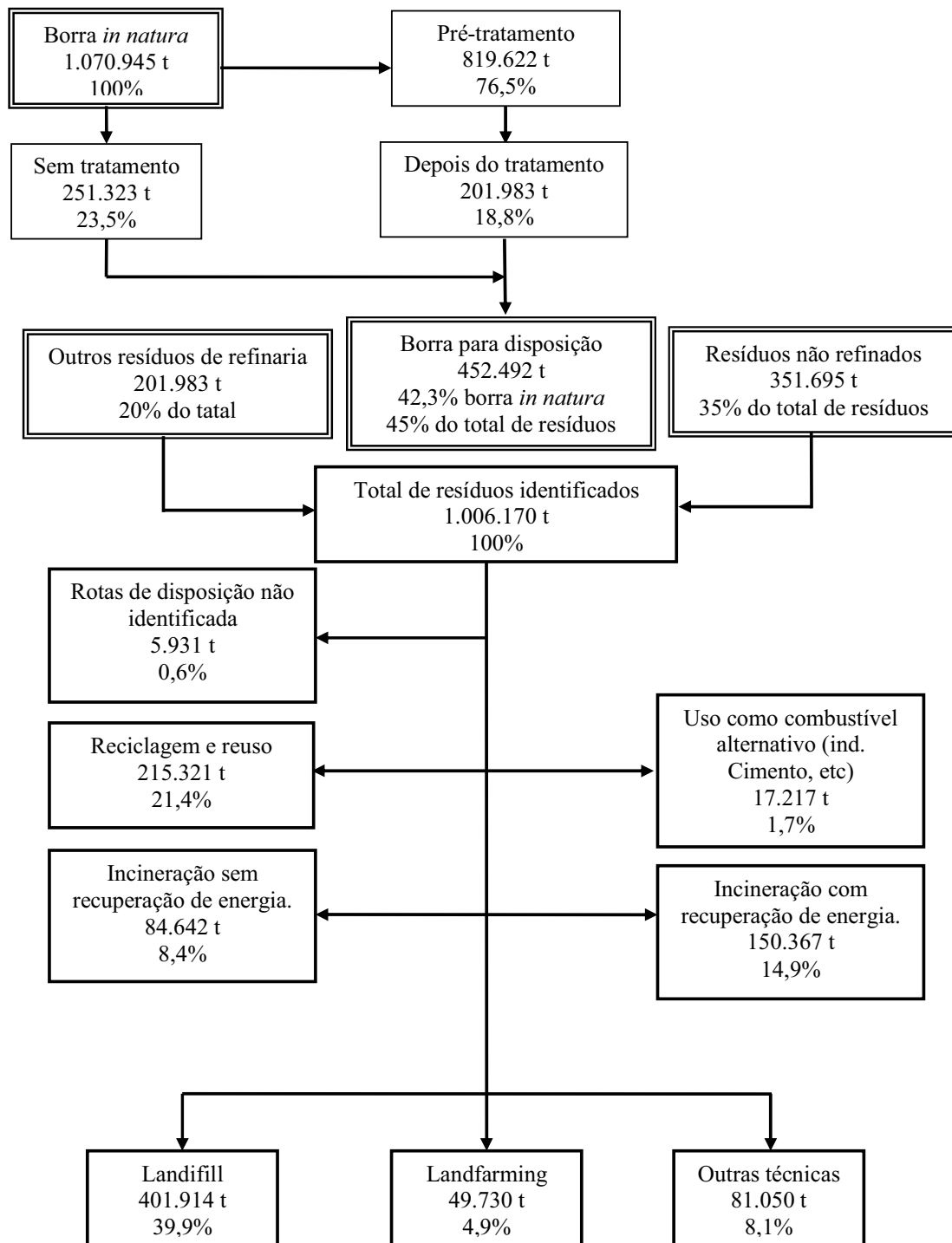
Fonte: <http://www.geocities.com/reciclagem2000/aterros.htm>

Figura 2.2– Aterro industrial ou *landfilling*.

Uma das desvantagens dos aterros industriais é que estes demandam espaço físico e não impedem o risco totalmente de contaminação do solo e, conseqüentemente, dos lençóis freáticos.

Nas décadas de 80 e 90 a realidade das refinarias européias eram aterros industriais, *landfarming* e incineração, as quais também foram adotadas pelas indústrias brasileiras. O *Landfarming* consiste em um sistema de tratamento biológico de resíduos misturados e dispostos na superfície do solo, em áreas preparadas e aradas para remediação de compostos orgânicos. O processo se dar via oxidação completa por microrganismos aeróbicos, que promovem a biodegradação dos resíduos oleosos.

CONCAWE (1995) mostra através da Figura 2.3 a quantidade total de geração de resíduos e as rotas de disposição final naquele período para os resíduos das 89 refinarias européias em 1993.



Fonte: CONCAWE (1995)

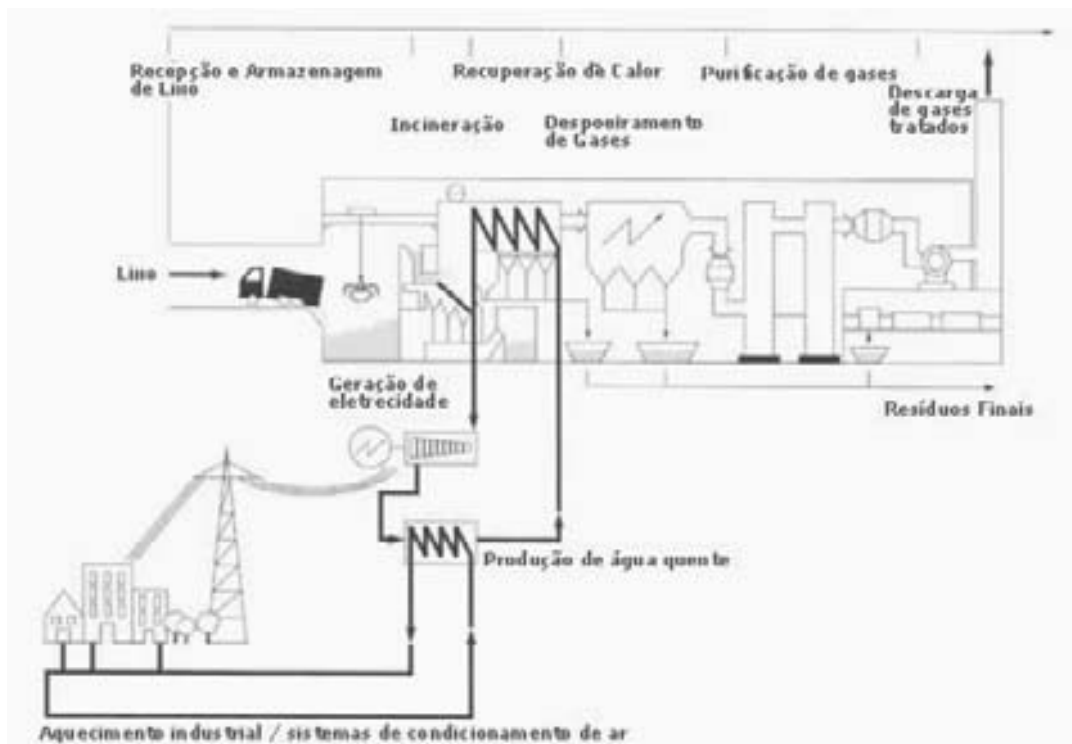
Figura 2.3– Fluxograma da geração total de resíduos e rotas de disposição.

A incineração é um método de tratamento que utiliza a decomposição térmica via oxidação sob alta temperatura, com o objetivo de tornar um resíduo menos volumoso, menos tóxico ou atóxico, ou ainda eliminá-lo, em alguns casos (CONCAWE, 1995; Rocca, 1993

apud Carmo, 2003). Para tanto, este apresenta duas grandes desvantagens: a primeira envolve altos custos energéticos durante o processo de queima; a segunda, mesmo havendo critérios de engenharia e normas operacionais específicas, estes não são seguros suficientemente para evitar a poluição do ar com ameaça de persistência de hidrocarbonetos poliaromáticos, formação de outros compostos ainda mais perigosos como as dioxinas e furanos, assim como a inadequação da disposição de resíduos tão tóxicos em aterros sanitários, como os metais pesados que não são destruídos em sua totalidade durante a incineração e são volatilizados à atmosfera em formas até mais concentradas e perigosas do que na “fonte” original.

No Brasil, até o momento, as aplicações da incineração se restringem ao processamento de resíduos industriais, hospitalares, aeroportuários e industriais perigosos e de alto risco (Menezes, Gerlach e Menezes, 2000). Os autores ainda afirmam que pouco tem sido efetivamente realizado no que se refere à reciclagem da energia contida.

As etapas do processo de incineração estão ilustradas pela Figura 2.4.



Fonte: <http://www.luftech.com.br/arquivos/art07.htm>

Figura 2.4– Fluxograma do processo de incineração com recuperação de energia.

A incineração de resíduos teve início há 100 anos em Nottingham na Inglaterra, com a instalação da primeira unidade de incineração de resíduos municipais. Vinte anos mais tarde esse processo passou a ser utilizado para tratamento de resíduos industriais. Os primeiros

fornos rotativos foram instalados na Alemanha e Estados Unidos da América (EUA) em 1948 (Lora, 2002 *apud* Oliveira, 2006a). Em 1989, existiam no mundo aproximadamente 3000 incineradores de lixo com uma capacidade média de 200ton/dia. Nos EUA o potencial de geração de eletricidade a partir do lixo é de 6100 MW (Lora, 2002 *apud* Oliveira, 2006a). No Brasil, o primeiro incinerador foi instalado em 1896 pelos ingleses na cidade de Manaus e logo em seguida em Belém e São Paulo. O processo foi intensificado na década de 80 com o aproveitamento da energia de combustão do lixo (Vilhena, 2000 *apud* Oliveira, 2006a).

Ainda hoje, em diversos países, a incineração com recuperação de energia prevalece sobre a disposição final em aterros, alcançando índices bastante significativos: a Suíça incinera 80%; o Japão 72%, a Dinamarca 65%; a Suécia 59%; a França 41%; a Holanda 39% e a Alemanha 30% (Menezes, Gerlach e Menezes, 2000). Segundo Marigolo (2001), de todas as tecnologias “permanentes” de tratamento, os sistemas de incineração são os que têm maior capacidade de destruição e controle da maior variedade de resíduos.

Até 1998, a principal forma de tratamento de resíduos Classe I no estado de São Paulo era a incineração, segundo a CETESB. O estado dispunha de cinco incineradores de grande porte que, juntos, tinham uma capacidade operacional pouco superior a 21 mil t/ano. Caso tais incineradores operassem em plena carga, tratariam menos de 20% do total de resíduos que se afirmava estarem sendo tratados no estado, mas na realidade todos eles estavam operando com capacidade ociosa. A utilização de outra técnica, o co-processamento em fornos de cimenteiras, siderúrgicas e de fundição, foi, na época, uma saída para tentar solucionar tal problema. No entanto, somente uma empresa cimenteira em São Paulo está licenciada para efetuar o co-processamento de resíduos, substituindo apenas 15% de seu consumo energético. Quanto aos aterros há somente uma instalação no Estado em condições legais de executar a disposição desse tipo de resíduo. Portanto, se efetivamente essas 137 mil t/ano estivessem sendo tratadas, isto estava sendo feito em outros estados, o que seria pouco provável, porque dificilmente São Paulo estaria exportando tal quantidade de resíduos (UNILIVRE, 2005).

De acordo com Menezes, Gerlach e Menezes (2000) os incineradores industriais de médio e grande portes que prestam serviços a terceiros estão localizados nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Bahia, Alagoas e Ceará, com capacidade total de 80.750 toneladas/ano.

Face ao surgimento, a cada ano, de novos resíduos, outras técnicas começaram a serem adotadas mediante constatação do grau de periculosidade que estes oferecem ao meio ambiente quer quando dispostos em aterros industriais quer incinerados. Em vista disto, os órgãos responsáveis pela proteção ambiental vêm lutando para abolir técnicas que tragam algum tipo de poluição ambiental.

2.2.5 - Técnicas de tratamento, disposição, reuso e reciclagem de borra oleosa

No início da década de 1950 não havia disposições tecnológicas para o tratamento e/ou reaproveitamento de borras oleosas geradas pela indústria do petróleo. Sendo assim o destino destas eram lagoas ou diques. Em alguns casos, a borra era simplesmente descartada em trincheiras, valas ou colocadas em tambores e depois enterrados, sem nenhum preparo da área, e com isso aumentando os riscos ambientais que este material traria ao meio ambiente, ou seja, sem uma gestão ambiental adequada. Com o passar dos anos, estes locais tornaram-se o principal foco de contaminação do solo e, posteriormente, devido à liquefação da borra e a percolação e infiltração das águas pluviais, acarretou sua migração e de seus contaminantes para o lençol freático. As principais contaminações originadas são de hidrocarbonetos alifáticos (TPH), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) (Carmo, 2003).

Foi a partir da década de 1960 que se deu início à discussão sobre a questão ambiental, e desde então se constatou que as estratégias de desenvolvimento focadas apenas na industrialização não diminuíam os índices de pobreza. Surgiu, então, a sustentabilidade, como princípio fundamental do desenvolvimento. Este por sua vez, para ser sustentável deve ser capaz de prosseguir de forma praticamente permanente, como um processo de aumento da produção, melhoria dos indicadores sociais e preservação ambiental.

Porém, com o agravamento da crise energética mundial, configurada pelos choques do petróleo ocorridos na década de 70, generalizou-se o emprego de combustíveis alternativos para atender as demandas de energia térmica dos processos industriais. A indústria cimenteira refletiu o quadro de escassez na oferta de derivados de petróleo com a utilização em maior escala de resíduos em substituição aos tradicionalmente empregados. A preocupação com a destinação dos resíduos gerados nos parques industriais foi deixada em “*stand by*”, enquanto o setor industrial buscava identificar novos materiais combustíveis, não havendo nele relação com compromissos ambientais para destinação dos resíduos gerados. Naquele mesmo período surgiram os primeiros estudos para utilização de resíduos como combustíveis em fornos de cimento nos Estados Unidos e nos países da União Européia, assim como no Brasil [Kihara (1999) apud Carmo (2003); (Santi, 2003)].

Nos anos 80, o afloramento da conscientização dos problemas ambientais decorrentes da destinação inadequada dos grandes volumes de resíduos industriais que iam sendo produzidos ou que estavam estocados induziu à regularização, o controle da geração, destinação desses poluentes e a necessidade da adoção de novas posturas pelo setor industrial

em relação ao seu gerenciamento. Ao mesmo tempo, ocorreu a regularização do mercado de óleo combustível e a maioria das indústrias de cimento optou por reutilizar os energéticos tradicionais, embora algumas unidades industriais continuassem a alimentar resíduos em seus fornos de clínquer (Santi, 1997 *apud* Santi, 2003). Entretanto, no Brasil esse processo só se consolidou anos mais tarde e uma outra metodologia foi adotada, a técnica de espalhamento da borra oleosa em grandes áreas denominadas *landfarmings* (Figura 2.5). O método consistiu em misturar o resíduo oleoso ao solo, com nutrientes (N, P, K) e calcário, facilitando sua degradação por microrganismos presente no solo. Tal procedimento incidia numa prática aceita pelos órgãos ambientais e na melhor opção tecnológica disponível para tratamento e destinação dos resíduos oleosos durante aquele período.



Figura 2.5 – *Landfarming* da REPLAN em 2004.

Em Taiwan, de acordo com Ayen *et al.* (1992), Chang *et al.* (1992), Kuriakose *et al.* (1994), Sankaran *et al.* (1998), Steger *et al.* (1996), Bengtsson *et al.* (1998) *apud* Shie *et al.* (2004) o principal método de disposição de borra de petróleo era a incineração. Entretanto, durante o processo muitos problemas foram detectados desde do consumo energético devido à temperatura muito elevada (800-900°C), formação de grande quantidade de gases combustíveis e pressão excessivamente alta no topo do incinerador. O reconhecimento destes problemas conduziu os pesquisadores a buscarem por outros métodos para a eliminação da borra oleosa através de *landfarming*, a fim de converter os hidrocarbonetos e os gases combustíveis (tais como o metano) empregando-os no coque à utilização do betume industrial, à separação da água e do sedimento em temperaturas elevadas pelo uso de diluentes e emulsões com subsequente queima. Tanto os aterros industriais (*landfill*) quanto o

landfarming oferecem risco de poluição se a estabilização da borra oleosa não for completa podendo contaminar os lençóis freáticos e causar problemas de saúde, visto que os compostos orgânicos na borra de petróleo inclui alguns aromáticos e poliaromáticos, além de compostos inorgânicos que podem conter metais pesados, afirmam Shie *et al.* (2004).

Em 2001, a Refinaria de Duque de Caxias – REDUC – localizada no Rio de Janeiro, possuía passivos ambientais do tipo borra oleosa, onde parte dela era tratada em processo *landfarming*. Segundo a FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente), a grande quantidade desse material no leito de tratamento, descaracteriza-o como processo eficaz e outra parte era comercializada para uma outra indústria em Magé (Silva, 2001).

No início dos anos 1990, a progressiva saturação dos *landfarmings* e os problemas causados por chuvas, aeração e homogeneização corretas da mistura, começaram a impedir a expansão das refinarias, além de aumentar os riscos ambientais, pois a chuva pode lixiviar os metais pesados presentes no óleo que, infiltrando-se no terreno, poluem as águas subterrâneas. Assim, algumas borras de petróleo passaram a ser doadas a companhias cimenteiras para sua queima em fornos, ficando, no entanto, seu transporte por conta da empresa geradora, sem agregação de qualquer valor (Aires, 1999 *apud* Alves, 2003). O co-processamento de resíduos industriais tomou impulso no Brasil, mais precisamente no estado de São Paulo a partir daquele período, estendendo-se posteriormente para o Rio de Janeiro, Paraná, Rio Grande do Sul e Minas Gerais [Maringolo (2001); Santi (2003); Carmo (2003)].

A exemplo desse fato, naquele mesmo período, a REPLAN – Refinaria de Paulínia do estado de São Paulo (PETROBRAS) –, durante a limpeza das áreas dos *landfarmings*, removeu 20.701 toneladas de borra de petróleo, acondicionou-a em tambores e levou-a a um pátio temporário de armazenamento de resíduos (Figuras 2.6, 2.7 e 2.8), onde ficaram estocadas e aos poucos destinadas ao co-processamento em indústrias cimenteiras, entre o período de setembro de 2002 a outubro de 2003. No parque industrial de cimento, a borra é utilizada como fonte alternativa de energia nos fornos de clínquer substituindo parcialmente os combustíveis ou misturada à matéria-prima. Uma prática bastante utilizada, até o momento, pelo setor petroquímico, como uma forma de minimizar o seu passivo ambiental, visto que há incorporação de toda a borra de petróleo sem a necessidade de disposição, ressaltam Furlan e Mercanti (2004).



Figura 2.6 – Remoção da borra oleosa do *Landfarming* na REPLAN para acondicionamento em tambores no pátio de resíduos e para posterior co-processamento.



Figura 2.7 – Homogeneização da borra oleosa do *Landfarming* (REPLAN) para acondicionamento em tambores no pátio de resíduos para co-processamento.



Figura 2.8 – Pátio de resíduos (borra oleosa - REPLAN) em tambores para co-processamento.

A indústria de cimento é uma grande consumidora de borras de petróleo e outros remanescentes de alto poder calorífico. Assim sendo, estes resíduos da produção petrolífera se transformam em material utilizável na referida indústria como matéria prima ou combustíveis (Carmo, 2003), onde é co-processada em fornos (Figura 2.9) a temperaturas superiores a 1000°C, de modo que uma parte dos contaminantes seja destruída e outra incorporada ao cimento (Aires, 2002) sem comprometer a qualidade do cimento (Kihara, 1999b *apud* Carmo, 2003) promovendo a sustentabilidade da indústria cimenteira. Shaaban (2000) *apud* Aires (2002) destaca que em alguns países a cinza produzida durante a queima da borra oleosa pode ser aproveitada como base em pavimentação de rodovias, coberturas de aterros ou material para a construção de recifes artificiais.



Figura 2.9 – Indústria cimenteira

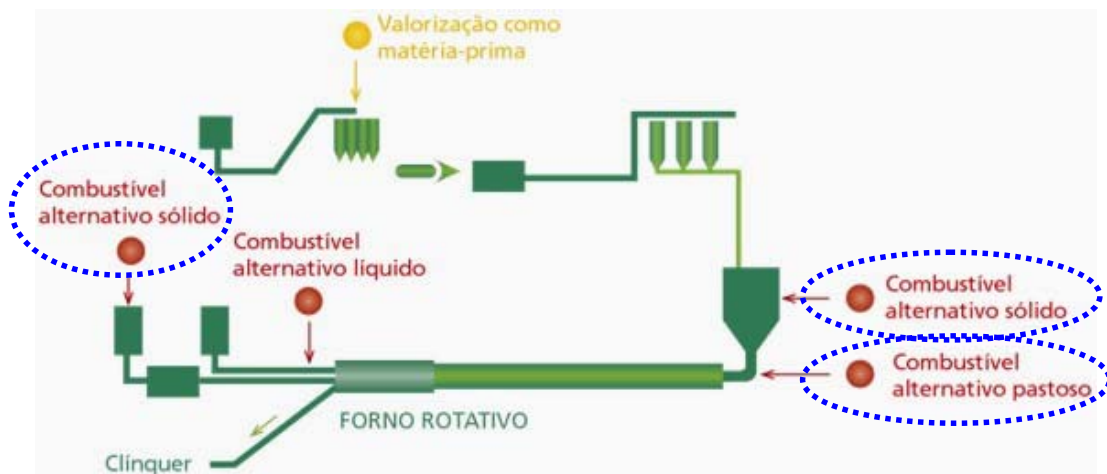
Outras vantagens apontadas em Santi (2003) estão associadas à questão ambiental: minimização dos impactos decorrentes da disposição final dos resíduos no solo, redução do consumo de recursos naturais não renováveis e redução da emissão de gases estufa mediante a substituição dos combustíveis fósseis por materiais que teriam que ser incinerados em outros equipamentos.

Esta técnica é considerada limpa, quando acompanhada de um sistema para tratamento dos gases tóxicos e poeiras provenientes da queima. Contudo, a falta de experiência do setor cimenteiro e a limitação de equipamentos de controle ambiental nas indústrias, somado a carência de profissionais no domínio de questões ambientais, tornaram-se fatores determinantes na resistência dos órgãos ambientais à implantação do co-processamento no Brasil. Diante de tal realidade, uma ação conjunta dos órgãos ambientais dos estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul foi estabelecida para elaboração de uma norma à prática do co-processamento. O processo de normalização ganhou força durante o período de 1996 a 1998 com trabalhos de normalização do co-processamento, motivados pelos órgãos ambientais, CETESB (São Paulo) e FEAM (Minas Gerais), e colaboração da indústria culminando com a aprovação de normas estaduais dos referidos órgãos supracitados. Em 1999, o CONAMA elabora uma norma técnica de co-processamento de resíduos em fornos de clínquer portland, fundamentada nas normas e procedimentos nacionais e internacionais: Resolução 264, a qual enfatiza que somente as fábricas de cimento instaladas, licenciadas e ambientalmente regularizadas poderão realizar o co-processamento (MMA, 2000).

Estima-se que, até o começo de 2000 tenham sido co-processado em fornos de cimento cerca de 500 mil toneladas de resíduos, muito aquém dos países desenvolvidos e da necessidade do país. Entre 2000 e 2001, cerca de 200 mil toneladas tenham sido co-processadas. Atualmente, existe oito fábricas licenciadas para co-processamento: sendo duas, no Paraná, uma, em São Paulo, duas, no Rio de Janeiro e três, em Minas Gerais, porém estão em licenciamento um número de fábricas que pode triplicar o número (Cimento e Meio Ambiente, 2001 *apud* Carmo, 2003) .

O parque cimenteiro instalado no Brasil é constituído por 63 unidade de produção de cimento, com 51 fábricas de clínquer e cimento e 11 unidades de moagem de clínquer, e plantas em todas as Regiões Brasileiras, totalizando uma produção anual, em 2001, de 39,5 milhões de toneladas de cimento (SNIC, 2002 *apud* Santi, 2003).

O esquema representado pela Figura 2.10 ilustra o emprego dos resíduos industriais, como a borra de petróleo, como combustível nas etapas de fabricação do cimento.



Fonte: http://www.essencis.com.br/serv_co.asp

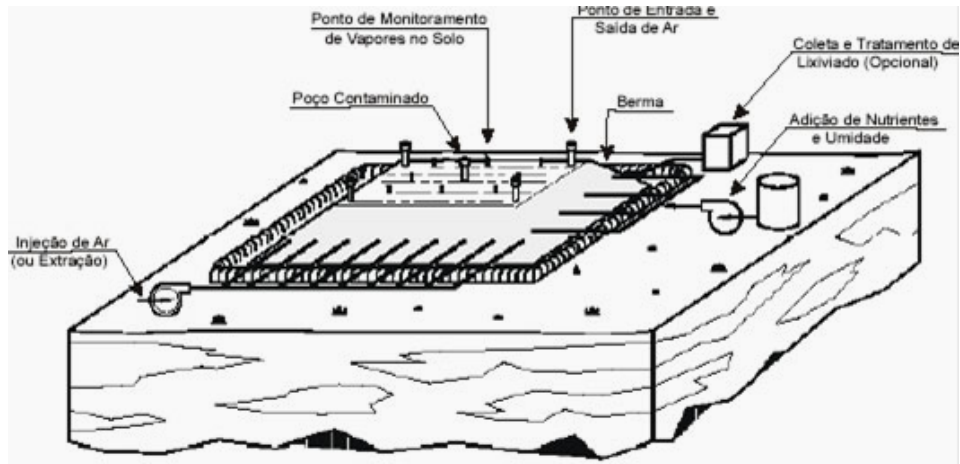
Figura 2.10 – Fluxograma do co-processamento em fornos de cimento.

Dados da Associação Européia de Cimento – CEMBUREAU (Chandelle, 1999 *apud* Santi, 2003) mostram que o nível de substituição dos combustíveis convencionais por resíduos alcança 10% da energia térmica empregada pela indústria de cimento, o que equivale a cerca de 2,5 milhões de toneladas de carvão por ano. O co-processamento é adotado em 12 países membros da União Européia, em aproximadamente um terço das 250 plantas de fabricação de clínquer. Na maioria das fábricas que empregam resíduos como combustíveis alternativos, o nível de substituição situa-se entre 10% e 30%, em outras supera os 50% (Serra, 1998 *apud* Santi, 2003).

Paralelamente, novas alternativas para eliminação da borra oleosa foram sendo testadas, algumas associando mais de uma técnica. Tais tecnologias são: a liquefação por microondas, centrifugação, pirólise, conversão à baixa temperatura (LTC), processos oxidativos avançados, biorremediação e remediação, sendo estas três últimas em solo, podendo-se tratar de duas vias: *in situ* e *ex situ*.

A tecnologia de *biopilhas* envolve a construção de células ou pilhas de solo contaminado de forma a estimular a atividade microbiana aeróbica dentro da pilha através de uma aeração muito eficiente. A atividade microbiana pode ser aumentada pela adição de umidade e nutrientes como nitrogênio e fósforo. As bactérias degradam os hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de solo, reduzindo assim suas concentrações. Tipicamente, as *biopilhas* são construídas sobre uma base impermeável para reduzir o potencial de migração dos lixiviados para o ambiente subsuperficial como ilustrado na Figura 2.11. Uma malha de dutos perfurados instalados na base da pilha e conectados a um compressor garante a perfeita aeração do conjunto. Em alguns casos, constrói-se um sistema de coleta para o lixiviado

principalmente quando do uso de sistema de adição de umidade. As pilhas são, geralmente, recobertas por plástico para evitar a liberação de contaminantes para a atmosfera, bem como para protegê-la das intempéries (Informativo CRQ-IV, 2000).



Fonte: http://www.tecnohidro.com.br/tecnologia_02.htm

Figura 2.11 – Sistema de *biopilhas*.

Ururahy *et al.* (1998) ressaltam que as formas mais comuns de aplicação da biotecnologia no tratamento de resíduos (*landfarming* e *biopilhas*) incorrem em elevados tempos de processo e em riscos acentuados de contaminação de aquíferos por lixiviação, além de serem altamente sensíveis às variações climáticas, demandarem grandes extensões de terreno e monitoramento constante.

Pesquisas recentes com *biopilhas* aplicadas ao tratamento de borra oleosa por Sabaté *et al.* (2004) e Morais (2005) enfatizaram nos longos tempos demandados, 360 e 350 dias, respectivamente, para obter resultados favoráveis de biodegradação. Morais (2005) ainda chamou atenção à necessidade de maior número de estudos quanto a otimização da eficiência das *biopilhas*, pois os resultados obtidos demonstraram que o resíduo não foi totalmente biodegradado, embora a técnica tenha sido promissora para o tratamento de resíduos oleosos de refinarias de petróleo até aquele período.

Especificamente, a técnica de *biopilha* ainda oferece as seguintes desvantagens: pode não ser efetiva para altas concentrações de contaminantes (> 50.000 ppm de hidrocarbonetos totais de petróleo – TPH), concentrações superiores a 2.500 ppm de metais pesados inibem o crescimento microbiano, constituintes muito voláteis tendem a evaporar ao invés de serem biodegradados e a geração de vapor durante a aeração pode requerer tratamento antes do descarte para a atmosfera. Jorgensen *et al.* (2000) *apud* Morais (2005) relatam que no caso de

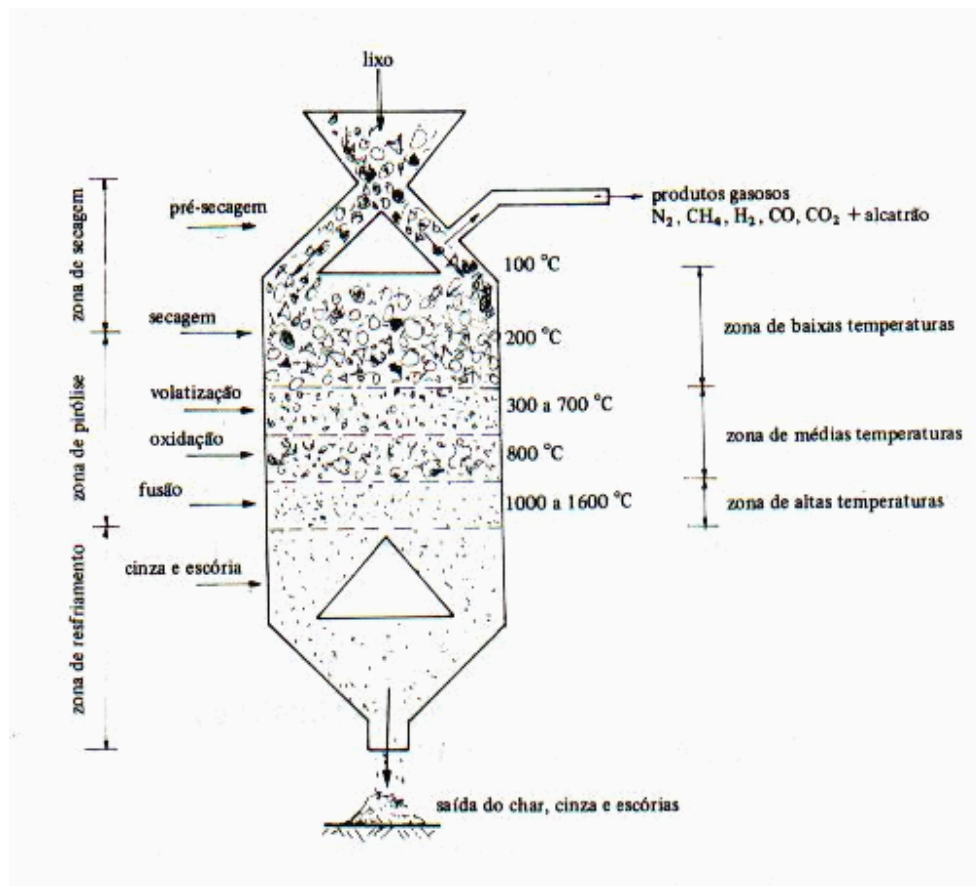
ocorrer adição de matéria orgânica às biopilhas, o processo passa ser compostagem. Segundo estes autores, os solos poluídos geralmente são pobres em matéria orgânica apresentando baixa atividade microbiana. Dessa maneira, a taxa de biodegradação do poluente pode ser afetada negativamente.

A liquefação de microondas é uma técnica desenvolvida nos Estados Unidos, inédita no Brasil, que consiste em um processo de separação da água contida na borra oleosa, através de um emulsificante em conjunto com um feixe de microondas por alguns minutos. Essa borra tratada pode ser energeticamente reaproveitada, e a água separada pode ser enviada para uma ETDI (Estação de Tratamento de Despejos Industriais), enfatiza Aires (2002).

A técnica de centrifugação é aplicada em conjunto com outras, ETDI (água), *landfarmings* ou *landfillings* (borra livre de água), uma vez que permite apenas separar a fase aquosa (água salgada) da pastosa (semi-sólida) dos hidrocarbonetos. Segundo Gaboriau, Conil & Saada (2000) *apud* Aires (2002), esta técnica não tem a mesma eficiência de separação óleo/água se comparada com a técnica de microondas com emulsificante anteriormente referida.

Perez (2005) *apud* Oliveira (2006b) relata um processo de recuperação de borra oleosa de fundo de tanque, o qual utiliza vapor, solventes orgânicos e produtos químicos tensoativos para reduzir a viscosidade da borra e assim permitir a remoção dos sólidos do óleo. Esse processo, utilizando centrifugação para a separação, consegue obter um sólido com apenas 1500 ppm de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo – TPH. O óleo recuperado equivalente a 16% do volume total e, aproximadamente, 50% da fração oleosa da emulsão é incorporada ao processo de produção tendo qualidade compatível. A centrifugação gera 7% de borra oleosa pesada.

A pirólise ou destilação destrutiva é a decomposição química de um composto orgânico induzida pelo calor na ausência de oxigênio, ocorrendo em temperaturas entre 300 e 1600°C. No tratamento de borras de petróleo, fatores como tamanho dos resíduos, teor de umidade (até 5%), capacidade de abrasão na unidade processadora, presença de metais pesados e poder corrosivo dos dutos e do reator podem limitar aplicação e a eficiência da pirólise. No Brasil, a principal unidade que utiliza esta técnica encontra-se em São Mateus do Sul/PR, mas nela são apenas processado folhelhos betuminosos e reciclados pneus (Kasakura & Hiraoka, 1980 *apud* Aires, 2002). A Figura 2.12 apresenta as etapas do processo desta técnica.



Fonte: <http://www.geocities.com/reciclagem2000/pirolise.htm>

Figura 2.12 – Sistema de *pirólise*.

O tratamento via oxidação térmica é uma tecnologia entre a pirólise e a incineração, o qual vem sendo aplicado no tratamento de borra de petróleo como processo de separação das fases líquidas e sólidas permitindo recuperar e reciclar os resíduos obtidos. Shie *et al.* (2004) utilizaram esta técnica com concentrações variadas de oxigênio, obtendo óleo na parte líquida, o qual apresentou melhor qualidade com o aumento da concentração do oxigênio. As temperaturas de reações do processo de tratamento térmico a baixa temperatura foram entre 315-425°C (unidade laboratorial) e 190-360°C (planta piloto).

A Conversão a Baixa Temperatura (LTC – Low Temperature Conversion) é um processo de separação química similar à pirólise, destinado à não destruição dos componentes orgânicos. O resíduo a ser processado é aquecido para volatilizar seus componentes orgânicos e a água presente. Consiste em aquecer, por três horas e em atmosfera anóxica, um resíduo orgânico seco, a temperaturas que variam entre 320 e 420°C (Aires, 2002). Pereira *et al.* (2002) destacam que no Brasil, pesquisas desenvolvidas ao longo dos últimos quatro anos,

aplicando esta tecnologia a resíduos urbanos, industriais e agrícolas, vêm obtendo rendimentos em óleo na faixa de 10-40%, de carvão entre 40-79%, de água na faixa 6-16% e de gás 3-10%.

Ururahy *et al.* (1998), Pereira Jr. *et al.* (2002) defendem a técnica de tratamento em biorreatores. Sob a ótica destes autores, os bioprocessos apresentam melhores vantagens frente à incineração, visto que esta última demanda altos custos energéticos, e o co-processamento, necessita do reprocessamento das borras no próprio refino ou em outras unidades industriais (cimenteiras e olarias), além de ser limitada por parâmetros de qualidade, de processo e de produto.

Os tratamentos experimentados, até o presente momento, não conseguiram resolver integralmente o problema das borras oleosas tornando-se necessário encontrar uma alternativa de tratamento para cada situação. A magnitude do impacto ambiental causado pela acumulação da borra sobre o solo ou armazenamento em pátios de resíduos “exige” uma saída mais rápida, viável (econômica), aceitável (ecológica) e socialmente correta, conforme condiz à política da gestão do desenvolvimento sustentável. Dentro desta perspectiva, algumas tentativas na indústria cerâmica têm sido testadas e identificadas através da incorporação à argila como matéria-prima na massa argilosa para obtenção de material refratário, como a fabricação de blocos cerâmicos.

O emprego da borra oleosa na fabricação de materiais cerâmicos também favorece a redução do custo energético, pois produtos como tijolos furados, tijolos maciços, lajes, telhas, manilhas, blocos de vedação e estruturais, e pisos rústicos freqüentemente congregam grandes quantidades de energia reduzindo ao mesmo tempo as distâncias de transporte de matérias primas, além de resultar um produto de melhor qualidade tecnicamente. A Figura 2.13 apresenta a incorporação da borra oleosa na massa argilosa, como uma forma de destino e reciclagem do resíduo oleoso.



Figura 2.13 – Confecção de blocos cerâmicos (Alves, 2003)

Mansurov *et al.* (2001) ressaltam que a solução do problema para utilização da borra oleosa e solos contaminados por óleo é complexo pela elevada instabilidade destes resíduos e suas composições e propriedades futuras, as quais mudam constantemente sob efeitos atmosférico durante a estocagem em poços abertos. Ao mesmo tempo, os resíduos “envelhecem” devido a evaporação da parte leve, oxidação e resinificação do óleo cru, formação de conglomerados micelar-coloidal e precipitação adicional de contaminantes particulamente inorgânicos.

O emprego da borra oleosa seca e solos contaminados com óleo, após processo térmico a baixa temperatura (100-150°) para separação dos componentes leves e pesados, junto à mistura de resíduos sólidos (padrões) foram utilizados para fabricação de construção de estradas servindo como material impermeabilizante e o óleo extraído destes resíduos iniciais, oxidados para obtenção de um mistura concreta de asfalto (Mansurov *et al.*, 2001).

Os Estados Unidos utilizaram a maior parte do seu resíduo oleoso, em manutenção de estradas de tráfego leve em áreas de exploração e produção, muitas vezes misturados com agregados vindos de outras áreas fora da área de produção. Com destaque pode-se ressaltar o Estado da Califórnia, que já utiliza em pavimentação, há aproximadamente um século, materiais de resíduos oleosos compactados. A alternativa primária a esse procedimento, naquele Estado, era levar esses resíduos a um aterro industrial ao custo médio de US\$ 75,00/ton (Doe, 2002 *apud* Aride, 2003).

Aride (2003) explica que a utilização do resíduo oleoso na melhoria das condições de estradas vicinais pode ser viável em uma das camadas que constituem sua pavimentação, ou simplesmente sua aglomeração à argila para aplicação e compactação sobre o leito da estrada,

na tentativa de se melhorar suas características de resistência e também com o propósito de se reduzir à formação de poeira. No entanto, o mesmo autor adverte para outros cuidados ressaltando que ao se pretender aplicar resíduo oleoso em manutenção de estradas, deve-se ter pleno conhecimento de suas características físicas e químicas, bem como sua classificação ambiental, para se assegurar que seu uso em estradas não trará nenhuma consequência negativa ao meio ambiente. Considerações devem ser feitas, também, sobre a geomorfologia da estrada e o meio ambiente de seu entorno, tais como flora e fauna, características de altura e sentido de fluxo do lençol freático, entre outros.

Em 2002, a empresa de petróleo IPIRANGA também adotou, após extensivas experiências e testes, a técnica de incorporação da borra oleosa à argila para fabricação de tijolos e cimento, os quais demonstraram excelentes resultados, segundo a refinaria. Visando a certificação da ISO 14001, a empresa tinha como meta eliminar a lagoa de borra oleosa que se originou de resíduos sólidos dos tanques de armazenamento de petróleo no final daquele mesmo ano. Entretanto, para melhor dimensionar e controlar este produto, uma nova lagoa impermeabilizada estava sendo construída para receber todos os resíduos de tanques (IPIRANGA, 2002).

A técnica por processo de encapsulamento de resíduos oleosos também vem sendo estudada e adotada por algumas empresas como a PETROBRAS. Uma vez tratado o resíduo, este é utilizado como material de impermeabilização em aterros sanitários. A tecnologia constitui uma alternativa de tratamento para resíduos contendo contaminantes iônicos, como os metais pesados. Sua aplicação aos contaminantes orgânicos oleosos presentes em resíduos da indústria petrolífera tem sido mais recentemente pesquisada (Neder *et al*, 1999 *apud* Oliveira, 2002).

Em geral, as argilas, solos e materiais de aquíferos com pouca matéria orgânica possuem pequena capacidade de adsorção para contaminantes orgânicos presentes nas águas subterrâneas. Entretanto, uma pequena modificação química provocando o deslocamento de íons trocáveis naturais nesses solos, resulta num aumento significativo do conteúdo orgânico e aumento substancial das propriedades adsorptivas para solutos orgânicos não iônicos. O aumento da fase orgânica ocorre pela troca de cátions presentes na estrutura do mineral por cátions orgânicos que passam a atuar como um poderoso meio de adsorção, com capacidade para adsorver de 10 a 30 vezes mais do que a matéria orgânica natural do solo. Este processo torna-se efetivo na remoção de benzeno, diclorobenzeno, percloroeteno e muitas outras substâncias orgânicas da água. Assim, esta simples modificação do solo também pode ser utilizada para tratamento de resíduos sólidos antes de sua disposição em aterros, para

melhorar a capacidade de contenção de solos pobres em matéria orgânica, para a proteção em aquífero e também para aumentar a capacidade de contenção de camadas impermeabilizantes em aterros (Passos e Neder, 2001 *apud* Oliveira, 2002).

O termo encapsulamento tem sido utilizado para definir uma tecnologia de tratamento de resíduos que utiliza processos de solidificação e estabilização de contaminantes. Na estabilização os constituintes perigosos de um resíduo são transformados, por meio de reações químicas, e mantidos nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas. A solidificação, por sua vez, gera uma massa sólida monolítica de resíduo tratado, melhorando tanto a sua integridade estrutural, quanto as suas características físicas e de manuseio [CETESB (1985), Neder *et al.* (1999) *apud* Oliveira (2002)].

Assim, a tecnologia de encapsulamento, nos EUA denominada de *Stabilization Solidification Technology*, pode ser definida como um processo de tratamento para se obter a melhoria das características físicas e de manuseio de um resíduo, diminuir sua área superficial através da qual os poluentes possam migrar ou lixiviar, ou limitar a solubilidade ou ainda destoxificar seus constituintes perigosos [Neder *et al.* (1999) *apud* Oliveira (2002)].

Vieira e Monteiro (2006) comentaram que com relação às peças de cerâmica vermelha incorporadas, os ensaios de solubilização atendem às especificações técnicas, mas na investigação da microestrutura de cerâmicas argilosas com o resíduo oleoso inertizado, os resultados demonstraram que a adição deste resíduo provocou alterações tanto na composição química quanto na microestrutura do material cerâmico. Alves e Holanda (2005) *apud* Vieira e Monteiro (2006) mostraram que o teor mais adequado para incorporação de borra oleosa para fabricação de blocos cerâmicos situa-se na faixa de 10 a 20% em peso, onde as suas características encontram-se maximizadas, tais como a resistência mecânica e a absorção de água, além de apresentar estabilidade química comprovada pelos resultados das análises de lixiviação e solubilização.

Pesquisas demonstram que a utilização de resíduos oleosos na fabricação de cerâmicas vermelhas, em geral, acarreta melhoria em suas propriedades [Amaral e Domingues (1990); Monteiro *et al.* (1999); Monteiro e Vieira (2005) *apud* Silva *et al.* (2006)]. Em artigos mais recentes, Monteiro e Vieira. (2006) *apud* Silva *et al.* (2006) mostraram que o resíduo oleoso “cru”, isto é, sem tratamento de inertização, acarreta um aumento na resistência mecânica para até 10% de resíduo incorporado ao material cerâmico. Segundo os mesmos autores, isto se deve a um melhor empacotamento das partículas de argila na massa processada antes da queima, devido à ação lubrificante de filmes de óleo. Para maiores adições de resíduo, o conteúdo oleoso da borra, além do filme, formaria uma bolsa de hidrocarbonetos que, após a

queima, resultaria em poros (espaços vazios), o que seria desfavorável à resistência mecânica para teores acima de 10%, explicam Silva *et al.* (2006). Ao contrário do que foi observado com o resíduo oleoso “cru”, Souza e Holanda (2004) *apud* Silva *et al.* (2006) incorporaram até 20% de resíduo oleoso “inertizado” e indicaram que a redução observada na resistência mecânica estaria associada à partículas de barita (BaSO_4) e quartzo (SiO_2), atribuído ao efeito dilatatório de trincas e porosidades introduzidas na microestrutura devido às fracas ligações destas partículas não-plásticas com a matriz argilosa. A dilatação diferencial e a quebra destas partículas poderiam também contribuir para a formação de vazios microestruturais e assim comprometeriam a resistência mecânica.

A inertização consiste na adição de 20% em peso de bentonita que serve como agente encapsulante do conteúdo oleoso. O material aguarda oito dias para sofrer inertização por encapsulamento ocorrendo então o clareamento na cor e alteração da consistência pastosa para uma textura arenosa, afirmam Silva *et al.* (2006). Após este período, o material é chamado de borra encapsulada, classificada pelos órgãos ambientais como Classe II A (não inerte), a qual requer ainda espaço e cuidados para disposição correta (Silva *et al.*, 2006).

No final de 2003, a PETROBRAS desenvolveu uma técnica composta de três etapas em que a borra de petróleo é submetida a altas temperaturas possibilitando a separação da água, do óleo e dos compostos sólidos. Além da borra oleosa, a técnica também tem sido aplicada para o tratamento de solos contaminados por óleo. A metodologia consiste inicialmente em aquecer a borra para que a maior parte da água presente evapore (90 – 150°C) partindo-se para a segunda fase do processo – a dessorção térmica (250 – 350°C) – realizada em temperaturas superiores a primeira etapa para quebrar as cadeias dos hidrocarbonetos, e por fim a pirólise, em que o material pesado resultante dos tratamentos anteriores é quebrado em altíssimas temperaturas (500 – 800°C). Os resíduos sólidos oriundos das três fases é um material inorgânico, o qual até aquele período a empresa estava em fase de pesquisa para aproveitamento. A tecnologia foi desenvolvida por pesquisadores do Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES) em parceria com a empresa catarinense Albrecht. A obtenção de resultados promissores levou a equipe patentear a técnica no Brasil e solicitar também uma patente provisória em todo o mundo no final do ano de 2004 [PETROBRAS, 2006 (a)].

A busca incessante por inovações tecnológicas que permitam a recuperação de produtos, reutilização sem altos custos, que proporcionem benefícios, atendam às exigências legais quanto à preservação ambiental, permanece sendo a bandeira militante de órgãos responsáveis pela fiscalização, controle e monitoramento ambiental, bem como meio

científico e as próprias companhias, sobretudo as que mais contribuem com a geração de resíduos perigosos ao meio ambiente.

Dificuldades de acervo bibliográfico sobre o material estudado foram sentidas desde o início da pesquisa, o que é de certo modo é compreensível do ponto de vista empresarial, por se tratar de um resíduo perigoso gerado em abundância e que levou ao setor petrolífero se “proteger”, durante algum tempo, de possíveis multas, questionamentos e exigência para tomadas de medidas para redução, armazenamento, tratamento e destinação final com segurança ambiental, quando ainda não havia uma conscientização sobre a gravidade do tal resíduo e nem legislação ambiental. O acesso restrito as informações sobre este resíduo no setor industrial de petróleo, ainda hoje, é verificado, limitando-se aos profissionais ligados ao setor industrial ou que tenham acesso facilitado por eles para realizar trabalhos de pesquisa em parceria.

Os trabalhos existentes até o momento são de grande contribuição para o setor, especialmente no que condiz ao tratamento, reutilização e reciclagem da borra de petróleo. A melhoria das técnicas faz parte do conjunto de medidas que envolvem a política de gestão integrada dos sistemas da qualidade, saúde, segurança e meio ambiente, as quais aspiram mais investimentos e dedicação a pesquisas para descobertas de novas tecnologias limpas.

2.3 - Processo de extração por solvente

Dentre as várias técnicas de extração conhecidas na literatura, ressalta-se a aplicada no estudo em epígrafe: a extração por solvente. A técnica consiste em promover o contato da borra oleosa com o solvente orgânico (n-hexano), a fim de que o óleo presente na borra seja solubilizado pelo agente extrator. Posteriormente, através de outro processo de separação, a destilação, obtém-se o óleo e o solvente recuperado pode ser reutilizado no processo extração.

O grande problema com uso dos solventes é o fato de ser praticamente impossível remover todo o solvente residual sem um grande dispêndio de energia e custos (Bernardo-Gil *et al.*, 2003 *apud* Galvão, 2004). O uso do método de extração por solventes orgânicos depende da distribuição e proporção do constituinte solúvel no sólido, da natureza dos sólidos e do tamanho das partículas. Alguns fatores exercem influência na velocidade de extração, como o tamanho das partículas sólidas, a seletividade do solvente e a viscosidade. A agitação do solvente favorece o contato sólido/solvente, sendo a solubilidade do soluto no solvente aumentada em temperatura mais elevada, cita Treybal (1977) *apud* Galvão (2004).

A norma EPA 9071B recomenda a extração por soxhlet, técnica convencional bastante difundida na literatura, para o tipo de resíduo estudado e que oferece melhores condições de rendimento para o processo.

2.4 - Redes Neurais Artificiais (RNA)

As Redes Neurais Artificiais (RNA) surgem como uma ferramenta alternativa para a modelagem matemática de processos mais complexos, pois esta técnica consiste na utilização dos próprios resultados do processo, com os quais a RNA é capaz de “aprender” o que ocorre com o processo, podendo contornar as dificuldades de obtenção de modelos fenomenológicos (Silva, 2002).

Cerqueira; Andrade; Poppi (2001) *apud* Mota (2005) definem redes artificiais como sendo o nome dado a um conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de algum conhecimento do cérebro humano.

As redes neurais representam uma distribuição de um conjunto de informações conectadas entre um grande número de elementos simples denominados de neurônios artificiais. Por sua vez, todos esses elementos desempenham a mesma função operacional, efetuando um somatório ponderado de suas entradas e executando um processamento entre a entrada e saída do sistema. Deste modo, define-se as redes neurais (RNA) como sendo modelos matemáticos dos neurônios e suas interconexões em redes que permitem a representação do processamento da informação dos neurônios biológicos.

Primeiramente, a RNA é submetida a um treinamento, também chamado de “aprendizado”, no qual a rede é alimentada com um conjunto de dados, sendo estes a entrada da RNA, os quais serão ajustados para gerar respostas adequadas. Entretanto, o sucesso da modelagem via redes neurais depende fortemente do conhecimento e da escolha das principais variáveis do processo envolvidas, da boa qualidade da base de dados e do domínio utilizado para aprendizagem da rede neural. Segundo Mota (2005), a RNA tem a capacidade de treinar com estes dados, permitindo modificar seu comportamento em resposta ao ambiente.

As etapas para o desenvolvimento de um modelo de rede neural compreendem:

- Análise do processo e construção da base de dados;
- Configuração de uma estrutura de rede neural;

- Treinamento ou aprendizado da rede.

A fase de treinamento ou aprendizagem é basicamente um problema de otimização que freqüentemente exige a apresentação da base de dados à rede por milhares de vezes.

Uma vez treinado, o sistema reconhece a informação aprendida, mesmo que esta esteja incompleta e difusa, pois ele é capaz de efetuar generalização e associação, tarefas desempenhada somente por seres humanos até bem pouco tempo. Assim sendo, o modelo das RNA é uma técnica aplicada à inteligência artificial, inspirada em processos cognitivos, para resolução de problemas complexos.

Depois de um treinamento dinâmico, o comportamento dos neurônios pode ser modificado. Os neurônios são interconectados por *sinapses*, que são conexões com valores variáveis chamados pesos ($w_{l,j}$). A convergência da rede neural está ligada à melhor escolha possível do conjunto de pesos. A Figura 2.14 apresenta um esquema de um neurônio artificial.

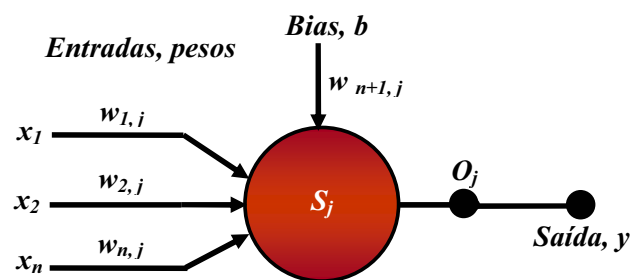


Figura 2.14 – Representação de um neurônio j da estrutura da rede.

Os neurônios são distribuídos em três camadas: a camada de entrada de dados, a camada oculta e a camada de saída. A primeira armazena os valores normalizados das variáveis (x_i). Cada neurônio processador das camadas oculta e de saída, inicialmente, calcula a soma ponderada de todos os sinais interconectados gerados na camada anterior, mais um valor de referência (*bias*). Para o neurônio j da camada oculta, essa operação é dada pela Equação (1).

$$S_j = \sum_{i=1}^n w_{i,j} \cdot x_i + w_{n+1,j} \quad (1)$$

Em outras palavras, um neurônio corresponde a uma soma ponderada de entradas, a qual esta aplicada a uma função de ativação não-linear ou linear. Essas funções de ativação descrevem a relação entre a entrada e saída de um neurônio. Uma das mais utilizadas é a função ativadora senoidal, do tipo expresso pela Equação (2).

$$f(S_j) = \frac{1}{1 + e^{-s_j}} \quad (2)$$

A saída O_j do neurônio é obtida pela Equação (3):

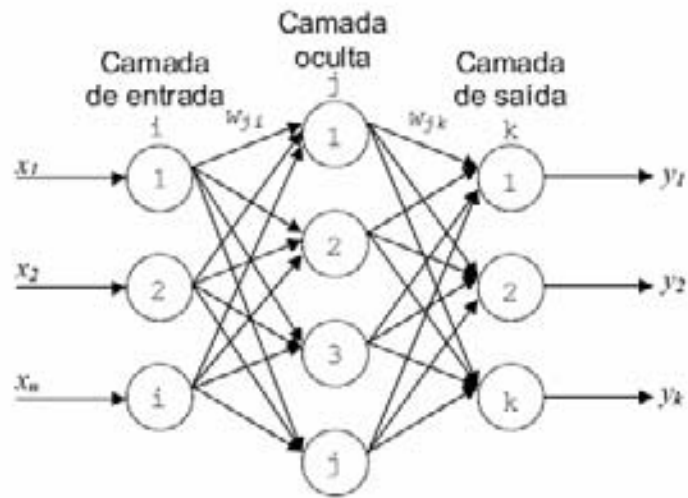
$$O_j = f(S_j) \quad (3)$$

Durante o treinamento (aprendizado), a RNA tem como objetivo determinar os pesos ($w_{i,j}$) de maneira a minimizar o erro quadrático, expresso na forma da função E. Esta por sua vez, mostra o valor acumulado para todos os valores experimentais (1 até γ) das somas dos erros quadráticos entre os dados experimentais e os calculados pela RNA, para todas as saídas da rede (1 até p), conforme representado na Equação (4).

$$\min(E) = \min \left[\sum_{m=1}^{\gamma} \sum_{k=1}^p \left(y_{k,calc}^{(m)} - y_{k,exp}^{(m)} \right)^2 \right] \quad (4)$$

Numa RNA pode-se variar os números de camadas, de neurônios e o tipo de conexão entre os neurônios, como mostrado por Giroto (2002) *apud* Mota (2005). A rede neural comumente adotada em modelagem e simulação é do tipo acíclica (*feedforward*), na qual a saída de um neurônio na *i-ésima* camada não pode ser utilizada como entrada de neurônios em camadas de índice menor ou igual a *i*, ou cíclica, onde a saída de um neurônio da *i-ésima* camada é usado como entrada de neurônios de índice menor ou igual a *i*. As entradas e saídas das camadas intermediárias podem, ou não ser conectadas a todos os neurônios.

Um exemplo de RNA de três camadas acíclica é ilustrado pela Figura 2.15, contendo uma camada de entrada, uma oculta e outra de saída. Os pesos ($w_{i,j}$) podem ser ajustados com um algoritmo de aprendizado.



Fonte: Mota (2005)

Figura 2.15 – Representação da estrutura de rede neural acíclica.

Capítulo 3
Estado da arte

3. Estado da arte

A borra de petróleo é um resíduo de composição bastante complexa, abundante em todos os parques industriais do setor petrolífero. Esforços e interesse, ao longo dos últimos 50 anos, vem sendo demonstrados pelas indústrias petrolíferas e petroquímicas, em encontrar uma forma de tratar a borra oleosa e destiná-la de forma ambiental e ecologicamente correta. Se possível reutilizando-a e reciclando-a em sua totalidade para evitar os impactos ao meio ambiente. Embora, até o presente momento isto não tenha sido alcançado em sua total plenitude, tem-se observado o desempenho por parte da própria indústria, aliada aos centros de pesquisas, em desenvolver tecnologias que vençam as barreiras das dificuldades encontradas em tratar e destinar este resíduo de forma segura e limpa.

Diante desta realidade, alguns trabalhos de pesquisa são destacados ao longo deste tempo, no tocante à evolução de técnicas aplicadas não apenas ao tratamento e à disposição final da borra oleosa, mas à aplicação industrial como forma de reciclar e reutilizar o resíduo oleoso em benefício da própria indústria, reintroduzindo-o em sua cadeia produtiva como fonte de energia ou refino.

Soil Recovery A/S (1986) criou um sistema móvel de recuperação do óleo de resíduos oleosos oriundos do fluido de perfuração de poços na Dinamarca tanto em plataformas *offshore* quanto *onshore*. A planta foi projetada para operar com capacidade de 3.000 kg/h de resíduos, com consumo de 60 L/h de óleo combustível, 70 KWh/h de consumo energético, o que equivale a 10-15% do óleo recuperado na lama, obtendo 92% de óleo recuperado efetivamente. Isto correspondia, naquela época, 1.290 toneladas/ano de óleo recuperado de lama dos poços de perfuração. Restando 1% da presença de hidrocarbonetos no material seco dos 10% presentes no material antes do processo. Naquele período, os resíduos oleosos eram incinerados, porém do ponto de vista ambiental este destino era a última alternativa a ser adotada, devido aos problemas de emissões de gases poluentes e volatilização de material particulado. Para separar as fases fluida e sólida do fluido de perfuração foram adotadas técnicas de lavagem do sistema com centrifugação seguidas dos processos térmico, mecânico e químico separados ou combinados.

CONCAWE (1989) cita que em 1975 foram publicados em uma das edições de seus relatórios os métodos e custos de incineração de resíduos industriais, os quais incluíam um pequeno inventário sobre os vários tipos de resíduos envolvidos. As técnicas mais comuns para disposição dos resíduos de refinaria até aquele período eram a incineração (com ou sem

recuperação de energia) e aterro (*landfill*). Porém, foi a partir de 1980 que esta mesma organização de companhias européias de segurança, saúde e meio ambiente – CONCAWE – emitiu um outro relatório sobre a técnica *landfarming* para resíduos pastosos, conhecidos como lamas e lodos, nos quais encontram-se inseridos nesta classificação a borra oleosa. Neste mesmo relatório fez referência às aplicações, origem e composição dos vários tipos de resíduos de vários países Europeus. A quantidade total de resíduos de 75 refinarias Européias que requeriam disposição, em 1986, atingiu 0,5 milhão de toneladas. Este número comparado ao total das refinarias representava apenas 0,13% de óleo das 387 milhões de toneladas processadas naquele período. Em 1993, a quantidade total de resíduos atingiu 1 milhão de toneladas, o que representava somente 0,19% dos 527 milhões de toneladas de óleo processado. Neste mesmo ano, o número de refinarias européias já era 89 e, com a busca de soluções para reduzir a quantidade de geração de resíduos, mais de 23% do total dispostos foram reciclados e reutilizados (CONCAWE, 1995).

Morelli *et al.* (1995) realizaram vários testes para avaliar a toxicidade microbial em cinco resíduos contendo hidrocarbonetos, dos quais quatro eram advindos de indústria petroquímica e um de refinaria de petróleo. Alguns destes resíduos estavam estocados há bastante tempo. Ensaio potenciais de biorremediação para solos poluídos com cada resíduo industrial também foram levados em consideração. Os resultados microbiológicos não mostraram toxicidade aguda nos resíduos investigados, porém quando solubilizados em dietiléter, frações destes resíduos indicaram toxicidade confirmando o diagnóstico com outro método - Redução Resazurin. A maior toxicidade identificada foi em resíduos recém coletados, enquanto naqueles que haviam sido estocados, os testes mostraram genotoxicidade por meio de ensaios com *Salmonella*. Depois de incorporar os resíduos oleosos ao solo, os autores constataram que houve aumento considerável de microrganismos e eliminação significativa de hidrocarbonetos durante trinta dias induzindo os autores a concluir, naquele período, que a biorremediação seria uma possível solução tecnológica para descontaminação de solos com derivados de petróleo como a borra oleosa misturado ao solo.

Kong *et al.* (1998) realizaram um estudo de remediação em solo cotaminado com diesel e querosene usando os reagentes de Fenton em sistema por batelada, através do qual verificaram que as condições ótimas de reação foram alcançadas com variações de peróxido de hidrogênio de 0, 1, 7, 15 e 35% (em massa) e ferro mineral 0, 1, 5 e 10% (em massa). A degradação do contaminante foi identificada pela determinação da concentração de Hidrocarboneto Total de Petróleo (TPH) por cromatografia gasosa. Também foram testados solos misturados com a borra, a fim de avaliar a aplicação desta técnica para o tratamento

natural de solos contaminados com este tipo de material via processo de reação Fenton com Ferro mineral presente no próprio solo. O efeito do solo pastoso misturado indicou que quando a mistura foi introduzida no sistema, houve um aumento na degradação dos contaminantes, 41% para solo com magnetita (Fe_3O_4) e 30% goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$] induzindo os autores a concluírem que a técnica é uma aplicação promissora para remediação com solos contendo ferro mineral em concentrações com faixa de 0,5 – 5% em massa.

Ururahy *et al.* (1998) estudaram o desempenho de um biorreator agitado e aerado, do tipo CSTR, empregado no tratamento biológico de borra oleosa oriunda de tanques de armazenamento da REDUC, em que foi adicionado um consórcio microbiano nativo da própria borra, previamente adaptado, submetido a uma concentração 5% (v/v) de borra utilizada como única fonte de carbono e energia. A alternativa biotecnológica proposta demonstrou ser tecnicamente mais viável a partir do reaproveitamento do efluente aquoso em bateladas subseqüentes, não só por ter possibilitado a minimização final de despejos, como também por ter incorrido em melhoria da eficiência global do tratamento.

Barrett (2001) apresentou um estudo, em New Orleans (EUA), sobre a história dos resíduos oleosos do campo de Smackover (Arkansas) descoberto em 1922, em que foi um excelente exemplo da metodologia para manipulação do óleo pesado e perdido na superfície do campo de produção. Durante uma década, milhões de tambores com óleo pesado foram armazenados em poços na terra e milhões de barris com resíduos de óleo cru, emulsões de óleo e água advindos de tratamento foram enterrados inadequadamente ou armazenados em largos tanques em fazendas. Muitos poços foram usados por décadas como destino para eliminação de água salobra depois do período de nivelamento do óleo. Durante as décadas de 1920 e 1930 muitos tanques em terra eram utilizados para disposição destes resíduos, exceto para estocagem de água salobra. Até 2001, constatou-se que novas florestas surgiram onde a terra estava endurecida pelos depósitos asfálticos associados com as construções e falta de escoamento. As áreas de drenagem fornecem também um registro da história dos resíduos oleosos. As camadas asfálticas são as mais proeminentes nas estreitas áreas que não se queimaram, mas o óleo degradado existia a uma considerável extensão em quase todas as áreas do campo.

Schmidt e Kaminsky (2001) determinaram o quanto de matéria orgânica poderia ser recuperado da borra oleosa proveniente da limpeza dos tanques de petróleo, através da técnica de pirólise em um reator de leito fluidizado. Três experimentos foram realizados: dois ocorreram em laboratório e um na planta industrial, sob as condições de temperatura entre 460°C a 650°C. Os resultados indicaram que foi possível recuperar mais de 84% do óleo. A

distribuição do produto depende principalmente da alimentação do material, mas também das condições de pirólise. O resíduo sólido pirofórico obtido poderá retornar ao processo como inerte.

Manusrov *et al.* (2001) propuseram desenvolver um método térmico tecnologicamente simples e econômico, a partir da separação dos resíduos de petróleo presentes na borra oleosa e solos contaminados por óleo, com o objetivo de aproveitar os componentes pesados, como os asfaltenos, para produção de uma mistura concreta de asfalto frio a ser aplicada para construção de estradas. A borra de petróleo e os solos contaminados por óleo acumulados nas operações dos campos de petróleo e oleodutos foram oriundas dos campos de Karazhanbas e do poço Zhetybai, bem como as misturas padrões de solos contaminados com óleo. O processo térmico ocorreu na faixa de 100-150°C para evaporação da água e dos componentes mais leves do petróleo presente tanto na borra quanto no solo. O teor de óleo na borra oleosa era 76,8% e no solo contaminado com óleo 30,5%. Após o tratamento térmico da borra e do solo, o percentual diminuiu para 15-20%. A extração do óleo da borra oleosa foi feita via destilação com temperatura inferior a 330°C. Em seguida, o óleo extraído foi oxidado para asfalto por 7 horas em uma coluna de oxidação em um laboratório periodicamente operando em 250°C com uma razão de 2 L/min do fluxo de ar e alimentação de 1 kg de óleo.

Souza (2002) estudou o transporte eletrocinético de gasolina e óleo através de um solo residual gnáissico e borra de petróleo da Bacia de Campos. A técnica estudada é focada na utilização da eletrocinese como uma técnica de remediação para solos finos, baseada na aplicação de uma diferença de potencial através de uma massa de solo, com a consequente produção de um fluxo eletrocinético, o qual envolveu mecanismos como a eletrosmose (fluxo de água) e migração de íons. Os ensaios com solo contaminado por gasolina e óleo cru, inicialmente, mostraram que a presença desses compostos não variou o comportamento dos parâmetros eletrosmóticos, assim como o pH e a condutividade elétrica dos eletrólitos e do próprio solo. Em dois dos ensaios realizados com óleo, observou-se um notório transporte em direção ao anodo devido à eletrosmose. Já com a gasolina os resultados das determinações analíticas sugeriram o transporte da mesma, embora que em uma escala reduzida. Posteriormente, analisou-se a remediação dos metais e do óleo presentes na borra de petróleo, para a utilização desta como material geotécnico. Nenhum teor significativo de metal foi encontrado na borra antes do ensaio, em contrapartida, observou-se contaminação de zinco pela corrosão dos eletrodos de latão utilizados. E quanto ao óleo, notou-se um transporte considerável devido à eletrosmose.

Santos *et al.* (2002) trabalharam com incorporação de 0,5%, 5%, 10%, 15% e 20% em peso de borra encapsulada à argila e ressaltaram que as características das massas argilosas são alteradas em função da adição da borra encapsulada, ocorrendo aumento no teor de quartzo e diminuindo a plasticidade das massas argilosas. Os resultados mostram que a borra apresenta potencial para ser utilizada como constituinte de massas argilosas para fabricação de produtos de cerâmica estrutural.

Aires (2002) realizou ensaios pioneiros aplicando a tecnologia de LTC (Conversão a Baixas Temperaturas) no tratamento de borra de petróleo como uma interessante forma de contribuir para o manejo de resíduos oleosos. A técnica indicou que óleos obtidos por LTC teriam melhor emprego como óleo combustível. O rendimento médio dos produtos da borra de petróleo tratados por LTC foi 18,90 a 20,70% de óleo e de 66,90 a 69,59% de carvão. Considerando a estimativa de cerca de 265 a 4000 toneladas/dia de barris de borras processados no Brasil, em um ano ter-se-ia um desperdício de até quase 302.220 toneladas de óleo e 1.016.014 toneladas de carvão, passíveis de extração das borras do petróleo processado pelas refinarias brasileiras.

Oliveira (2002) apresentou uma avaliação do uso da borra oleosa processada como material de construção em sistemas de impermeabilização de aterros sanitários, tomando como base resultados de ensaios de laboratórios e dados fornecidos pela PETROBRAS, além de informações da literatura, as quais foram utilizadas para prever a mobilidade do contaminante e os principais mecanismos de interação entre este e a borra. No estudo foi desenvolvido um equipamento para a realização de testes de transporte em laboratório, que permitiu a determinação dos parâmetros de transporte do contaminante no solo. Os resultados dos experimentos evidenciaram a baixa mobilidade do chumbo na borra oleosa, devido aos mecanismos de sorção, incluindo a adsorção e a precipitação. A baixa condutividade hidráulica indicou que a borra processada pode ser utilizada como material para impermeabilização da base em aterros sanitários, pois atende os requisitos exigidos por norma. Entretanto, o processo de encapsulamento não se mostrou totalmente eficiente com relação aos elementos Na, Mn, Pb e Fe, que apresentaram concentrações nos efluentes de percolação com água acima do valor máximo permitido para classificação do material como inerte.

Carmo (2003) estudou a viabilidade econômica do co-processamento de solos contaminados por borra oleosa em cimenteiras constatando que a decomposição da fração orgânica à temperatura de 350°C, acompanhada da perda de massa e a incorporação da fração inorgânica nos clínqueres experimentais, atuaram fortemente na variação da composição do

clínquer, sendo necessário uma adequação dos módulos químicos para substituições superiores a 5% e mudança no processo de fabricação com uso de adições corretivas, para manter a qualidade do clínquer. As produções dos clíqueres com 0,5 e 1,0% de solo contaminado apresentaram os módulos químicos dentro dos intervalos aceitáveis, sem prejuízo da qualidade e composição do clínquer portland.

Alves (2003) propôs caracterizar a borra oleosa para posterior incorporação à massa argilosa para fabricação de tijolos cerâmicos em percentuais que variaram de 0 a 25% em peso como uma forma de reciclagem deste resíduo. A qualidade dos blocos produzidos foi avaliada por meio de ensaios de resistência mecânica, absorção de água, eflorescência, teor de sais solúveis e a capacidade de retenção de metais pesados, medida através de ensaios de lixiviação e solubilização. Constatou-se que foi possível incorporar até 20% a borra oleosa na fabricação de blocos cerâmicos de vedação sem perda de suas qualidades essenciais e sem prejuízo ao meio ambiente e aos usuários do produto.

No final de 2003, Pickler e Gallo, cientistas do CENPES em parceria com a empresa Albrecht desenvolveram uma tecnologia para tratar a borra oleosa através de tratamento térmico submetidos a altas temperaturas que separam a água, o óleo e os compostos sólidos. Uma estação-piloto de tratamento capaz de operar 40 kg de resíduos/h foi montada na sede da Albrecht e uma outra com capacidade maior de operação (500 kg de resíduos/h) estava prevista para ser instalada na Unidade de Produção da PETROBRAS em Aracaju (SE) em 2005. Na primeira etapa a borra foi aquecida (90-150°C) para que a maior parte da água evaporasse e a mesma fosse recuperada devido conter compostos poluentes e necessitar de tratamento. Na segunda fase – a dessorção térmica – os resíduos foram submetidos a temperaturas ainda mais altas (250-300°C) para que fossem quebrados. Nesta etapa recuperou-se um petróleo cru de excelente qualidade, com teor de enxofre ínfimo e baixa viscosidade, pronto para o refino. A terceira e última etapa foi a pirólise, em que o material pesado resultante dos tratamentos anteriores foi quebrado em altíssimas temperaturas (500-800°C), dependendo do tipo de resíduos tratados. Obteve-se nesta fase um óleo, um pouco mais pesado, mas ainda assim viável para o refino. Destas três etapas de tratamento térmico, resultaram resíduos sólidos compostos basicamente por material inorgânico. A PETROBRAS até aquele período ainda investigava uma outra técnica para o aproveitamento desses compostos. O método desenvolvido permitiu recuperar até 99% do óleo presente na borra, em vez de degradá-lo, e reduziu em até 95% os custos com o processamento de resíduos. A técnica também foi aplicada a solos contaminados por óleo obtendo resultados promissores. A companhia pretende avaliar a eficácia do método para tratar resíduos como a argila de

percolação usada para filtrar contaminantes provenientes da obtenção do querosene de aviação ou lodo de estações de tratamento de despejos industriais. Segundo eles, os gastos com a instalação de uma estação de tratamento poderiam ser recuperados em cerca de dois anos [PETROBRAS, 2006 (a)].

Aride (2003) desenvolveu uma sistematização de procedimentos para a aplicação da borra oleosa, proveniente das operações de explorações e produção de petróleo, em manutenção de estradas vicinais de terra e equações para o cálculo dos custos envolvidos nas diversas fases da operação dessa aplicação do resíduo, possibilitando a sua comparação a alternativas de descarte, como por exemplo, o tratamento em estações de *landfarming*. Foi feito estudo de casos comparando o custo da aplicação desse resíduo em um trecho de estrada, com o custo do seu tratamento em *landfarming*. Estudos esses obtidos através de cenários simulados, em que as equações para o cálculo de custo foram aplicadas de forma genérica a quaisquer situações de distâncias, concentração de óleo e taxas operacionais para aproveitamento do resíduo em estradas vicinais ou para seu tratamento em *landfarming*. Para as considerações realizadas no estudo de casos, constatou-se que a partir de 15 km de distância da estação coletora até o ponto de destinação final a diferença entre o custo de se aplicar o resíduo oleoso em estradas e de seu tratamento em *landfarming* começou a reduzir. Entretanto, deve-se considerar, que os valores apresentados para a alternativa de aplicação do resíduo oleoso em estradas incluem uma parcela elevada referente à manutenção regular, que de qualquer forma teria que ser feita sem a utilização do resíduo oleoso.

Santi (2003) investigou, durante o período de 1998 a 2002, os principais aspectos tecnológicos, energéticos, territoriais e ambientais do processamento de resíduos industriais perigosos, dentre eles a borra de petróleo, em fornos rotativos de clínquer de fábricas de cimento. Análises constataram que esta atividade é um sistema complexo contendo riscos e incertezas, pois ocorrem e podem ocorrer outros prejuízos para os trabalhadores, para a população e para o meio ambiente, além daqueles associados à produção de cimento com emprego de insumos energéticos tradicionais. Com base nos cadastros e séries estatísticas sobre o transporte e as licenças ambientais de fábricas de cimento instaladas na região calcária em Belo Horizonte, foram qualificadas as principais fontes de resíduos – a maior parte advém das atividades petrolíferas, petroquímicas e metal-mecânicas –, as rotas rodoviárias usuais e de maior risco de acidentes com cargas perigosas. Os resultados evidenciaram que estava ocorrendo um processo notável de disseminação dos riscos ambientais associado aos resíduos industriais perigosos, em escala inter-regional, convergindo para as regiões cimenteiras, e que, diante deste quadro, os procedimentos de licenciamento e de controle ambiental da

Administração Pública ainda não adotam, e até desconsideram, o Princípio da Preocupação e os Critérios da Segurança Química.

Shie *et al.* (2004) desenvolveram um estudo de tratamento térmico de oxidação a baixa temperatura da borra oleosa, oriunda de fundos de tanque de petróleo no norte de Taiwan, com o intuito de transformar o resíduo em compostos de baixo peso molecular e matéria orgânica carbonácea. O tratamento da borra de petróleo foi conduzido por um gás portador a várias concentrações de oxigênio, que variaram entre 4,83 – 20,95% (em volume) a uma faixa de temperatura de 107 – 850°C e várias taxas de calor. Os resultados apontaram que reações significativas ocorreram entre 142 – 658°C. Entretanto, em temperaturas abaixo de 340°C foram predominante reações de pirólise, as quais puderam ser adequadamente descritas por um modelo paralelo de cinco reações de decomposição térmica oxidativa total da borra oleosa. A proposta de equações de reações cinéticas pode melhorar informações usuais para propostas de projetos de sistema de oxidação térmica para tratamento de borra de petróleo.

Morais (2005) estudou a degradação da borra oleosa proveniente da refinaria de petróleo REPLAN, através da técnica de biopilhas, com a possibilidade de otimizá-la por meio da bioestimulação (adição de fertilizantes) e bioenriquecimento (adição de inóculo). Primeiramente, o autor verificou a biodegradabilidade do resíduo pelo método respirométrico de Bartha, quantificando o CO₂ emitido e observando os efeitos do uso de inóculo e de fertilizantes neste processo. Os inóculos (fungos e bactérias) foram isolados do *landfarming* da referida refinaria. Os mesmos se adaptaram ao ambiente de estresse ocasionado pela borra oleosa e demonstraram capacidade de biodegradar hidrocarbonetos de petróleo em ensaios prévios em laboratório. Foram construídas cinco biopilhas contendo solo poluído pela borra de óleo, nas composições: (1) controle do experimento; (2) adicionada com inóculo; (3) com inóculo e fertilizante para plantas; (4) com inóculo e palha de arroz; (5) com inóculo, fertilizante e palha de arroz. Os resultados após 350 dias demonstraram redução da quantidade de resíduo em todas as biopilhas: (1) 67%, (2) 70%, (3) 75%, (4) 82% e (5) 79%. As biopilhas contendo palha de arroz demonstraram degradação mais rápida do resíduo, principalmente nos dois primeiros meses deste estudo, provavelmente devido ao maior número de microrganismos que foram observados nas mesmas, decorrente da adição do inóculo ou estimulação da microbiota natural. Nas condições de estudo, o inóculo adicionado nas biopilhas (2) e (3) não sobreviveram ao novo ambiente não influenciando a degradação do resíduo assim como a adição do fertilizante nas biopilhas (3) e (5) também não influenciou. Ficou evidente a importância da adição de materiais e agregados, como a palha de arroz, para

melhorar as características do solo quanto à aeração e permeabilidade contribuindo para acelerar a biodegradação do resíduo. Contudo, o autor enfatizou que há necessidade de maior número de estudos quanto a otimização da eficiência das biopilhas, pois os resultados obtidos demonstraram que o resíduo não foi totalmente biodegradado.

Oliveira (2006a) caracterizou os resíduos provenientes da atividade de exploração e produção de petróleo e gás *offshore*, da Bacia de Campos no Rio de Janeiro, por meio de ensaios de caracterização de classes poliméricas e de análises térmicas. As amostras de resíduos, incluindo a borra oleosa, foram submetidas a pirólise em atmosfera inerte a 450°C. A composição da amostra composta estudada apresentou 17,9% de borra oleosa. Os líquidos pirolíticos obtidos por este tratamento térmico foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa objetivando a avaliação do potencial energético destes líquidos, os quais indicaram através dos picos identificados no espectro de massa elevada geração de parafinas e olefinas. No caso específico da amostra de borra de petróleo, a faixa de temperatura a que este material foi submetido foi de 300 a 450°C, obtendo o pico máximo a 400°C correspondente à presença de parafina.

Oliveira (2006b) desenvolveu uma metodologia para otimização ambiental de um processo utilizando critérios da Produção mais Limpa (P+L) para posterior aplicação e avaliação em sistema de produção de petróleo. A análise das operações e procedimentos existentes, visando a conservação de energia e a redução da geração de resíduos, permitiu a revisão das tarefas realizadas no processo. As melhores oportunidades identificadas nesta avaliação foram: recuperação do óleo da borra de fundo de tanque; utilização de resíduos oleosos de produção de petróleo para a fabricação de blocos cerâmicos; instalação de recuperador de condensado de vapor; instalação de recuperador de vapor de hidrocarboneto no tanque lavador; redução da faixa de controle de temperatura no tanque lavador; instalação de válvula moduladora no tanque lavador. Essas propostas podem levar a um benefício econômico anual aproximado de R\$ 940.000,00.

Silva *et al.* (2006) estudaram a microestrutura de um material cerâmico contendo 0, 10, 15 e 20% em peso de borra de petróleo encapsulada, queimada em temperatura que variaram de 850 a 1100°C, em intervalos de 50°C. O resíduo oleoso utilizado no estudo foi inertizado, tendo sido aprovado nos testes ambientais para uso como cobertura de aterro sanitário. Os resultados demonstraram que a adição desta borra de petróleo encapsulada provoca alterações tanto na composição química quanto na microestrutura do material cerâmico ocasionando a redução da sua resistência mecânica do material cerâmico. Isto foi atribuído, pelos autores, ao efeito deletério de trincas e porosidades introduzidas na

microestrutura devido às fracas ligações das partículas não-plásticas de BaSO₄ (barita) e SiO₂ (quartzo) com a matriz argilosa.

Dos métodos encontrados na literatura levando em consideração o ponto de vista técnico, ambiental e econômico, a técnica de encapsulamento e solidificação parece ser a mais favorável para destinação da borra oleosa. Sendo seu sucesso mais promissor quando o óleo presente na borra é recuperado por algum outro processo, seja de destilação ou extração como é o caso do trabalho em epígrafe. A recuperação do petróleo na borra favorece a redução considerável do volume final do resíduo facilitando o seu reuso em outros materiais sem que estes venham modificar suas propriedades ou causar danos ao homem e ao meio ambiente.

Capítulo 4
Metodología experimental

4. Metodologia experimental

Na realização deste trabalho foi empregado, durante todo o desenvolvimento da pesquisa, amostra real da indústria de petróleo. O material de estudo – a borra oleosa – foi coletado pelos próprios operadores da Refinaria de Presidente Bernardes em Cubatão (RPBC) do estado de São Paulo e transportado pela mesma à instituição.

Toda a parte experimental da pesquisa foi desenvolvida na Universidade de São Paulo (USP). As análises foram realizadas no Laboratório de Simulação e Controle dos Processos (LSCP) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Escola Politécnica da USP, Instituto de Geociências (IG) e Instituto de Química (IQ).

Este estudo foi inicialmente dividido em quatro etapas: (i) caracterização da borra de petróleo, (ii) ensaios de extração por técnica analítica via soxhlet, (iii) ensaios aplicados ao processo de extração em extrator e (iv) tratabilidade do resíduo sólido resultante da extração.

4.1 - Caracterização da área e do material de estudo

4.1.1 - Descrição do local da coleta

A Refinaria Presidente Bernardes está localizada no pólo industrial do município de Cubatão no Estado de São Paulo. Foi a primeira refinaria construída pela PETROBRAS no ano de 1952 e atualmente tem capacidade instalada para produzir 170 mil barris/dia com volume processado de 157 mil barris/dia [PETROBRAS, 2006 (a)].

Depois da extração, o petróleo é armazenado em tanques na área industrial, os quais operam em ciclos. Os ciclos são repetidos, aproximadamente, a cada 10 (dez) dias, de acordo com o estoque disponível. O petróleo permanece nos tanques por 1 (um) ou 2 (dois) dias para decantar os cascalhos, fragmentos de rochas e areia que vêm junto com o óleo durante a exploração do poço. Após este período, o petróleo segue para as outras etapas de alimentação do processo de refino.

A cada 10 (dez) - 15 (quinze) anos os tanques são abertos para limpeza e manutenção, quando a borra oleosa é, então, removida. A maioria dos tanques dispõe de agitador, o qual tem como finalidade diminuir o volume de borra oleosa decantada na parte inferior destes e,

em contrapartida, aumentar o tempo de campanha do tanque. Estima-se, para uma campanha de 10 anos, o número de ciclos de um tanque é calculado pela Equação 5:

$$N^{\circ} \text{ Ciclos} = 10 \text{ anos} \cdot \frac{12 \text{ meses}}{1 \text{ ano}} \cdot \frac{3 \text{ ciclos}}{\text{mês}} = 360 \text{ ciclos} \quad (5)$$

No final deste tempo de campanha, quando o tanque é aberto, o volume de borra é variável, mas pode-se estimar, como média, que cerca de 5% do volume do tanque de armazenamento de petróleo, corresponde à formação de borra oleosa. Portanto, o percentual de borra misturado ao petróleo, que se forma na parte inferior dos tanques, é expresso pela Equação (6):

$$\% \text{ Borra formada no tan que} = \frac{1}{360} \cdot 5\% = 0,01389\% \quad (6)$$

4.1.2 - Origem da borra oleosa

A pesquisa foi realizada com a borra oleosa proveniente da sedimentação nos fundos de tanques de armazenamento de petróleo da Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC) ilustrada pela Figura 4.1.

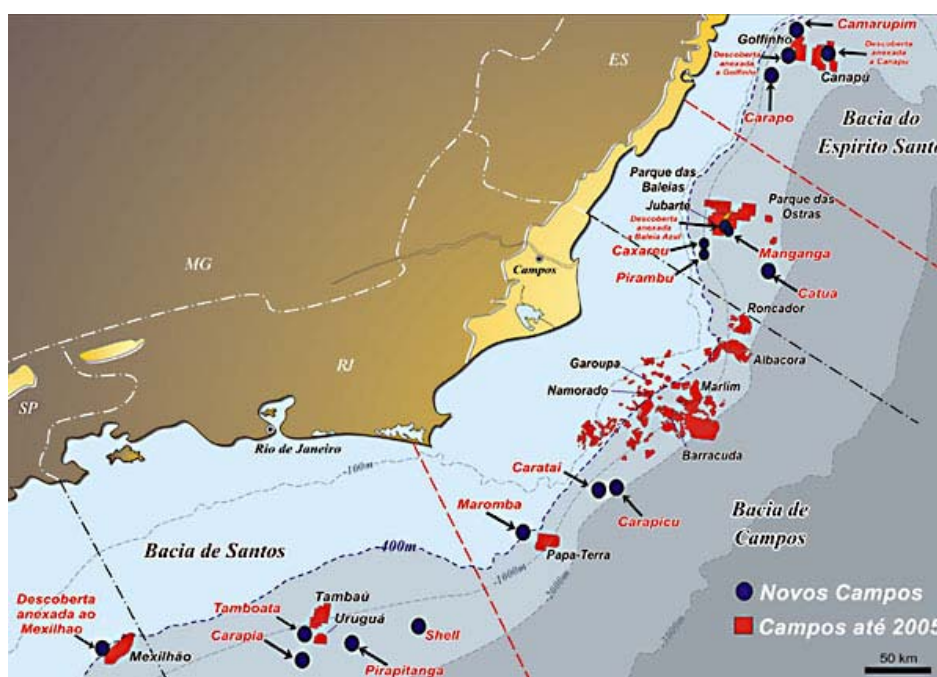


Fonte: www.prh16.unifei.edu.br/downloads/palestra_petrobras2004.ppt

Figura 4.1 – Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão.

O petróleo produzido é oriundo da Bacia de Campos (Figura 4.2) e normalmente o transporte para aquela refinaria é realizado de duas formas:

- Da plataforma marítima, o petróleo é transferido aos navios-tanque que o transportam até o Terminal de São Sebastião, onde escoam por dutos para a refinaria;
- Da plataforma marítima, o petróleo é transferido através de dutos no mar para o terminal na costa e posteriormente aos navios tanques, que o transportam até o Terminal São Sebastião, em seguida, por escoamento em dutos, para a refinaria.



Fonte: PETROBRAS, 2006 (d)

Figura 4.2 – Localização dos campos de petróleo na região sudeste.

Após o tempo de campanha, os tanques são abertos para realização da limpeza. Tomou-se como base o procedimento adotado pela Refinaria de Capuava (RECAP), em Mauá/SP, supondo que seja o mesmo aplicado na RPBC. A limpeza dos tanques efetua-se da seguinte forma:

- Remoção da maior quantidade possível de líquido do tanque;
- Passagem da parte pastosa (borra) por um equipamento, no qual a borra era aquecida para evaporação da água que pudesse ainda existir no material;
- Mistura de solvente ao líquido para posterior reprocessamento;

- A borra resultante era transferida para tambores e encaminhada para reprocessamento em cimenteiras ou tratamento em *landfarming*, ou ainda, aterros industriais.

A borra oleosa (Figura 4.3) foi coletado no dia 25/08/2005 da área industrial da RPBC no momento de limpeza dos tranques de petróleo. Em seguida, foi acondicionada em uma lata de 20 L e conduzida ao laboratório de Engenharia Química localizado no Semi-industrial da Escola Politécnica da USP.



Figura 4.3 – Borra oleosa estudada.

É sabido que em sua composição a borra contém metais pesados, óleo, água, óxidos e mistura de argila. Este material em contato com as paredes do recipiente metálico promove reações de oxidação devido ao contato permanente, mudando as características originais do resíduo no decorrer do tempo. Em vista disto, a borra oleosa foi vigorosamente homogeneizada e uma parte transferida para 8 (oito) frascos de vidro âmbar, com capacidade de 1L e tampa rosqueada. As amostras foram preservadas em geladeira e durante o desenvolvimento da pesquisa trabalhou-se apenas com a borra armazenada nesses frascos, a fim de evitar alterações nas características das propriedades do material advindas de oxidação ou conservação inadequada do objeto de estudo.

A preservação das amostras em frascos âmbar foi levada em consideração a partir de recomendações citadas na ABNT NBR 10007 (2004).

4.2 - Caracterização da borra oleosa

Para caracterização do resíduo oleoso tomou-se como referência estudos reportados na literatura com a borra oleosa ao longo dos últimos cinco anos. Os parâmetros analisados, os respectivos métodos de análise e os laboratórios que executaram as análises, para caracterização da borra oleosa estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Métodos de caracterização da borra de petróleo.

PARÂMETROS	MÉTODOS DE REFERÊNCIAS	LABORATÓRIOS
<u>Características Físico-químicas</u>		
Ponto de Fulgor	ASTM D 92-97	Lab. Petrofluid/DEQ
Poder Calorífico Superior a V_{cte}	ASTM D 240-92	QTG/DEQ
pH	EPA 9045D	Lab. Eng. Química/DEQ
Teor de água (%umidade)	ASTM E 203-92	IQ
Grau API (°API)	Densímetro	Lab. Eng. Química/DEQ
<u>Análise Elementar Orgânica</u>		
Carbono (C)	IV-LECO Analyser	IG/DMG
Hidrogênio (H)	IV-LECO Analyser	IG/DMG
Nitrogênio (N)	IV-LECO Analyser	IG/DMG
Enxofre (S)	IV-LECO Analyser	IG/DMG
<u>Características Orgânicas</u>		
PAH (Hidrocarboneto Policíclicos Aromáticos)	EPA 8100	LSCP/DEQ
TPH (Hidrocarboneto Total de Petróleo)	EPA 8270C	LSCP/DEQ
<u>Características Inorgânicas</u>		
Cinzas	NBR 9842	LSCP/DEQ
Metais pesados	EPA 3051/6010B	IQ
Difração de Raio-X (DRX)	DRX Analysator	IG/DMG
Óleos e graxas	EPA 9071B	LSCP/DEQ

4.2.1 - Parâmetros de características físico-químicas

Ponto de Fulgor

A análise do ponto de fulgor foi realizada no Laboratório Petrofluid – Propriedades dos Fluidos Derivados de Petróleo – da Escola Politécnica do Curso de Engenharia Química da USP.

O ponto de fulgor (*flash point*) determina a temperatura de inflamação dos vapores emitidos por um resíduo pela aproximação de uma chama sem queimá-lo. Ou seja, é um

parâmetro que mede a menor temperatura na qual um líquido combustível ou inflamável desprende vapores em quantidade suficiente para que a mistura vapor-ar, acima da superfície, propague uma chama a partir de uma fonte de ignição. Os vapores liberados a essa temperatura não são, no entanto, suficientes para dar continuidade à combustão (CETESB, 2006).

O teste foi aplicado à borra bruta e ao óleo obtido da extração, seguindo as orientações da norma ASTM D 92 (1997) – *Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup*.

O ponto de fulgor (PF) foi calculado através da Equação (7):

$$PF = C + 0,25 \cdot (101,3 - K) \quad (7)$$

em que:

C é a temperatura lida em Fahrenheit (°F) e convertida para Celsius (°C);

K é a pressão do ambiente (laboratório) em atm.

Poder Calorífico Superior a Volume Constante (PCSV_{cte})

O teste foi feito no Laboratório de Química Tecnológica Geral (QTG) da Escola Politécnica da USP do Curso de Engenharia Química.

A análise foi realizada com a borra bruta e o óleo obtido da extração seguindo a recomendação da ASTM D 240 - 92 – *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*. De acordo com a ASTM, o poder calorífico superior em volume constante, por definição, é a quantidade de calor produzida na queima da unidade de massa de um combustível sólido ou líquido em volume constante, dentro de uma bomba calorimétrica de oxigênio nas seguintes condições: pressão inicial do oxigênio de 20 a 40 atm, temperatura final de 20 a 35° C, produtos na forma de cinzas, umidade do combustível e água condensada após a combustão (água líquida), SO₂, CO₂ e N₂ gasosos. No entanto, o referido laboratório não dispunha de condições para medição do Poder Calorífico Inferior a pressão constante (PCI_{Pcte}). Em outras palavras, o poder calorífico mede a quantidade de energia interna contida em um material combustível.

O Poder Calorífico Superior a volume constante foi calculado a partir das Equações (8), (9) e (10):

$$\Delta t = t_c - t_a - r_1(b - a) + r_2(c - b) \quad (8)$$

em que:

a é o instante em que se fez a combustão (min);

b é o instante (com precisão de 0,1 min) em que a temperatura atingiu 60% da elevação total após a ignição;

c é o instante em que se fez a combustão (min);

t_a é a temperatura em (a);

t_c é a temperatura em (c);

r_1 é a variação da temperatura por minuto durante os 5 minutos que antecedem a combustão;

r_2 é a variação da temperatura por minuto durante os 5 minutos finais.

$$PCS_{v_{cte}} = \frac{(C \cdot \Delta t) - e}{m} \quad (9)$$

em que:

C é a capacidade calorífica do calorímetro (Cal/°C);

Δt é a correção da diferença de temperatura (°C);

m é a massa da amostra de combustível (g);

e é o calor de combustão do fio de ferro, expresso pela Equação (10):

$$e = m_{Fe} \cdot PC_{Fe} \quad (10)$$

em que:

m_{Fe} é a massa do ferro (g);

PC_{Fe} é o poder calorífico do ferro (Cal).

pH

O pH é um parâmetro indicador de acidez ou basicidade de um resíduo, o qual ajuda a determinar qual o melhor tipo de tratamento para o resíduo. Para valores de pH entre 5,5 e 8,5, os tratamentos biológicos são os mais recomendados, a fim de possibilitar o desenvolvimento de microrganismos biológicos. Quando o pH encontra-se muito ácido, tratamento como o co-processamento torna-se inviável por prejudicar os fornos,

comprometendo a sua durabilidade. O intervalo definido pela NBR 10004 (ABNT, 2004) classifica o resíduo como sendo não corrosivo na faixa de $2 \leq \text{pH} \leq 12,5$.

A leitura do pH foi realizada através de um pHmetro portátil da marca QUIMIS com eletrodo combinado de vidro (Ag-AgCl) conectado direto, modelo Q-400BD. O pH da borra oleosa foi observado durante três dias constatando-se que não houve praticamente variação do seu valor medido.

Teor de água (Umidade)

Este parâmetro revela o teor de água livre que não está incorporado à borra de petróleo, sendo de fácil evaporação a 100°C e 1 atmosfera.

Para determinação do teor de água (umidade) empregou-se o método volumétrico de Karl Fischer por titulação, através do equipamento da Metrohn modelo 785 KF Tritino.

Grau API (°API)

A densidade foi medida, em g/cm^3 , através do densímetro DMA 4500 Anton Paar no Laboratório de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP à temperatura de 20°C . O °API é obtido através da Equação (11) (ANP, 2007):

$$^{\circ}\text{API} = \left(\frac{141,5}{g} \right) - 131,5 \quad (11)$$

em que:

g é a densidade relativa do petróleo a uma temperatura de referência $\left[g = \frac{\rho_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right]$.

A densidade relativa expressa a densidade de uma substância com relação à da água. A maioria dos óleos tem densidade inferior à da água. Na indústria de petróleo é comum expressar a densidade relativa de um óleo cru por seu peso específico em grau API (°API). Esta unidade foi criada pelo *American Petroleum Institute* (FUNDACIÓN POLAR, 2007).

O grau API indica se os hidrocarbonetos presentes no óleo são extra-leves ($> 39^{\circ}\text{API}$), leves ($>31-39^{\circ}\text{API}$), médios ($>22-31^{\circ}\text{API}$), pesados ($10-22^{\circ}\text{API}$) e extra-pesados ($<10^{\circ}\text{API}$) (REFINERIA BALBOA, 2007).

4.2.2 - Parâmetros de análise elementar orgânica

Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S)

A Análise Elementar Orgânica foi realizada através do equipamento da LECO CHN 1000 Analyser no Laboratório de Química e Plasma ICP-AES do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências da USP (DMG-IG/USP). Este parâmetro indica o conteúdo de matéria orgânica presente na amostra. O parâmetro mostra a periculosidade quanto à formação de compostos combustíveis ou incombustíveis.

4.2.3- Parâmetros de características orgânicas

A análise dos PAH e TPH tem como objetivo avaliar e controlar o provável grau de exposição humana por meio do monitoramento das concentrações destas substâncias no meio ambiente.

Ambos parâmetros foram analisados no equipamento de cromatografia gasosa (GC-17A da Shimadzu), com controle eletrônico de fluxo, com detector FID e detector massa (interface GCMS-QP5050A). O espectrômetro operou com ionização por impacto eletrônico de 70 eV e varredura de 50 a 700 u.m.a.. As bases de dados usadas para comparação de espectros de massa foram as da NIST (*National Institute of Standards and Technology*) de 1990, com 60.000 espectros. O software utilizado foi o *GC Solution* da Shimadzu, operando em ambiente Windows no laboratório de Engenharia Química no Semi-industrial da USP.

Amostras de borra oleosa, óleo recuperado e resíduo resultante do processo de extração (extrato) foram analisadas em ambas colunas (DB-5ms e DB-TPH), com exceção da borra oleosa na coluna de TPH, devido à limitação cromatográfica.

Nos testes com o extrato solubilizado em n-hexano (C_6H_{14}), os cromatogramas não indicaram a presença de compostos, levando-se a questionamentos quanto à ausência dos mesmos no resíduo ou limitação do referido solvente para aquelas amostras. Com isso, testou-se a solubilidade do resíduo com outro solvente, o dissulfeto de carbono (CS_2). Este é conhecido como o melhor diluente de petróleo, em especial para análises cromatográficas. Todavia, as amostras do extrato em CS_2 apontaram alguns picos, que ainda assim, causaram confusões entre a presença discreta de compostos ou ruídos do equipamento. Por outro lado, os testes de solubilidade realizados com amostras da borra oleosa, em ambos solventes, não

apresentaram disparidade. Com base nestes testes adotou-se o CS₂ como o solvente para as amostras de resíduo (extrato) e borra bruta.

Para as duas colunas foram criadas condições operacionais distintas, levando-se em consideração as especificações técnicas das colunas e referências da literatura. Dois métodos foram criados: o primeiro, chamado de método do óleo aplicado à borra oleosa e ao óleo recuperado; o segundo, denominado método do resíduo direcionado ao extrato. Para maior confiabilidade dos resultados, intercalou-se entre cada amostragem uma amostra “em branco” (solvente), a fim de limpar a coluna de qualquer fração residual do ensaio anterior, evitando a contaminação da amostra. Adotou-se este procedimento aos dois parâmetros.

PAH

As amostras foram analisadas utilizando um sistema de injeção automática de líquidos (AOC-20i-Shimadzu). A coluna utilizada foi a DB-5ms da J&W Scientific (5% fenil – 95% metilpolisiloxano), 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura da fase estacionária.

As condições cromatográficas foram distintas para os produtos advindos da extração, porém o volume da amostra injetado no cromatógrafo foi equivalente, 1 µL. Para o óleo e a borra, a temperatura de injeção foi 320°C com divisão de fluxo 10:1 e a temperatura da interface 325°C. A temperatura inicial do forno foi 60°C (8 min) com incremento de 4°C/min até atingir 300°C permanecendo neste patamar 5 minutos e, posteriormente, passando para a segunda rampa de 30°C/min até alcançar 320°C, mantendo-se constante por 5 minutos para detecção de algum produto residual retido na coluna. O tempo programado para cada ensaio foi 78 minutos, no entanto este tempo foi reduzido para 60 minutos após visualização dos cromatogramas. No caso do resíduo, a amostra foi injetada na coluna à temperatura de 345°C com divisão de fluxo 10:1 e temperatura de interface 325°C. A temperatura inicial do forno foi de 100°C durante 2 minutos, recebendo, posteriormente, um incremento de 10°C/min até atingir 320°C mantendo-se fixa até completar 24 minutos, tempo total da análise para cada amostra.

TPH

Para determinação deste parâmetro empregou-se a coluna DB-TPH da J&W Scientific, com 30 m de comprimento por 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura da fase estacionária, especificamente designada para análises de Hidrocarboneto Total de Petróleo.

O procedimento experimental seguiu com a injeção de 1 µL da amostra no cromatógrafo com divisão de fluxo 10:1, com temperatura de injeção e de interface equivalente a 320°C. A temperatura inicial do forno foi 100°C (2 min), elevando-se 4°C/min até alcançar 300°C, conservando-se neste patamar por 5 minutos para realizar uma nova rampa de 25°C/min até 310°C e manter-se constante durante 3 minutos. A duração de cada experimento foi de 60 minutos para amostras do óleo. Já para as amostras do extrato foi aplicado o método de resíduo. A análise ocorreu a temperatura inicial de 100°C, permanecendo neste patamar por 2 minutos e posteriormente recebendo um incremento a razão de 10°C/min até atingir 300°C. O tempo de varredura de cada amostra foi de 24 minutos.

4.2.4 - Parâmetros de características inorgânicas

Cinzas

O teor de cinzas é um parâmetro indicador do conteúdo de matéria inorgânica presente na amostra.

A análise seguiu as orientações recomendadas pela norma de referência (NBR ABNT 9842). Inicialmente, realizou-se a tara dos cadinhos de fôrma alta em mufla a 800°C, por 20 horas. Somente após a temperatura atingir 170°C, transferiram-se os cadinhos para o dessecador. Transcorrido o tempo de 1h15min os mesmos foram pesados. Este procedimento foi repetido até obtenção da massa constante com variação de $\pm 0,0004$ g em balança analítica. O tempo de esfriamento no dessecador foi o mesmo atribuído para esfriar o resíduo da borra oleosa. Adotou-se este procedimento para evitar que o material absorvesse umidade durante a transferência da mufla, à temperatura de 800°C, para o dessecador, que se encontrava em temperatura ambiente.

Em ensaios preliminares, acompanhou-se a perda de massa da borra de petróleo, para determinar quanto tempo seria necessário para eliminar, os voláteis, a água e toda matéria orgânica, sem ocorrer perda de material por respingo ou fuligem, e conhecer a quantidade de materiais formadores de cinzas. Verificou-se que a completa incineração da borra oleosa ocorreu em 10 dias. Iniciou-se o experimento à temperatura de 100°C, durante 10 horas para evaporação inicial apenas do material volátil e água. Posteriormente, a temperatura foi sendo elevada a cada 100°C com tempo variável em cada patamar, a uma velocidade constante, como mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições aplicadas para determinação do teor de cinzas da borra de petróleo.

RAMPA	T(°C)	v(°C/min)	PERMANÊNCIA (min)
1	100	5	600
	200	5	300
	300	5	300
2	400	5	60
	500	5	60
	600	5	60
3	700	5	60
	800	5	9600
	170	5	60

O valor do teor de cinzas é obtido pela Equação (12):

$$\%Cinzas = \left(\frac{m}{M} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

em que:

m é a massa de cinzas em gramas (g);

M é a massa de amostra (borra bruta) em gramas (g).

Metais Pesados

O ensaio de metais pesados foi realizado no Laboratório de Espectroscopia de Emissão e Absorção Atômica do Instituto de Química da USP (LEEAA – IQ/USP).

As amostras investigadas foram: borra bruta, óleo recuperado e extrato (resíduo seco resultante da extração). Primeiramente, fez-se a análise qualitativa dos elementos presentes na borra bruta. Em um segundo momento, realizou-se a análise quantitativa por varredura no

Espectrômetro de Emissão Atômica com fonte Indutiva de Plasma (ICP-OES), conforme sugerido pela norma 6010B (USEPA, 1996). Para tal faz-se necessário a abertura da amostra para extração dos elementos através de um ataque ácido utilizando-se uma solução de ácido nítrico concentrado. A abertura da amostra foi realizada segundo o método da EPA 3051 (USEPA, 1994), em que 0,5 g da amostra foi misturada a 10 mL de ácido nítrico. Em seguida, as amostras foram digeridas em forno microondas em dois estágios: 4,5 minutos a 170°C e 5,5 minutos a 180°C. Posteriormente, as amostras foram filtradas em papel de filtra Wetham 42 e levadas para análise no ICP-OES.

Difração de Raio-X

Este parâmetro tem por finalidade permitir a identificação de materiais quanto às suas características cristalinas e a quantificação de elementos de constituição, desde que em faixa adequada de concentração.

A difração de raio-x foi aplicada aos resíduos resultantes da extração (extrato) e teor de cinzas.

As análises foram realizadas no aparelho difratômetro de Raio-X (Sistema Modelo D5000 X Ray Diffractometer), com fonte de Cu (cobre) e k-alfa, no Laboratório de Raio-X do Instituto de Geociências da USP.

Óleo e graxas

O teor de óleos e graxas determina quantitativamente a substância solúvel em um solvente, ou seja, qualquer tipo de substância que o solvente consegue extrair de uma amostra acidificada que não se volatiliza durante a evaporação, como sabões, ceras, graxas, etc., enfatiza Alves (2003).

Primeiramente, o método descrito na norma EPA foi testado de modo “simplificado” restringindo-se a adição do ácido clorídrico (HCl) e sulfato de magnésio monohidratado ($MgSO_4 \cdot H_2O$), que têm como função quebrar as cadeias dos hidrocarbonetos e secar a água presente na borra, respectivamente. Em um segundo momento, testou-se a metodologia da EPA 9071B na íntegra. A partir destes ensaios observou-se que a extração pelo método da EPA mostrou-se mais eficiente do que a metodologia simplificada. Fato este verificado visualmente com a ausência do óleo no extrato e comprovado através da análise cromatográfica anteriormente comentada. Por outro lado, o volume final desse resíduo se

tornou maior com a adição do agente secante que é superior em 5 gramas à massa da borra oleosa. A mistura do $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à borra oleosa modifica o aspecto do resíduo industrial, que antes aparentava aspecto oleoso-pastoso e após a adição do secante este torna-se arenoso (sólida). Todavia, o emprego desta técnica foi verificar a eficiência do método analítico para obtenção do óleo no material estudado com o intuito de desenvolver uma técnica semelhante para aplicação industrial.

Na determinação deste parâmetro seguiram-se às recomendações expressas pela norma EPA 9071B elucidada no fluxograma representado pela Figura 4.4.

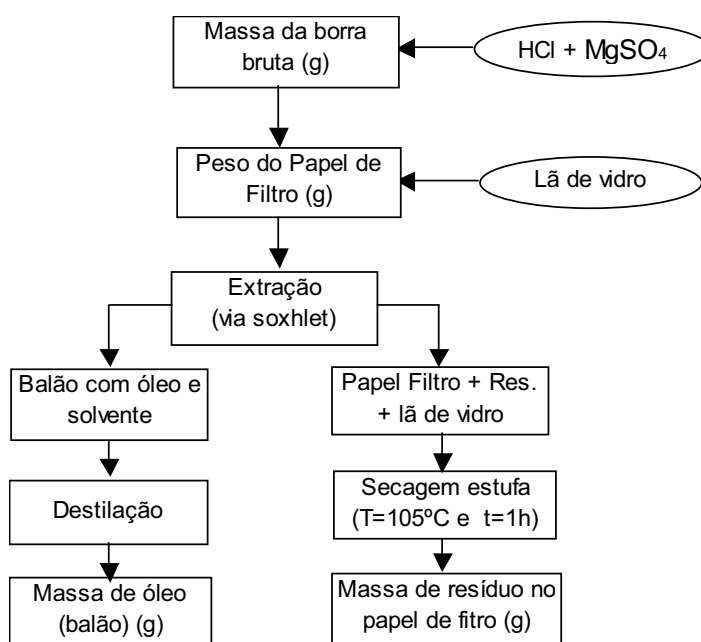


Figura 4.4 – Fluxograma do procedimento analítico pelo método da EPA.

O teor de óleos e graxas ou a quantidade de material extraível em n-hexano é calculado pela Equação (13). O resultado pode ser expresso em percentagem pela Equação (14).

$$TOG \text{ (mg óleo / kg borra bruta)} = \frac{\text{Massa de óleo (g)} \cdot 10^6}{\text{Massa de borra bruta (g)}} \quad (13)$$

$$\%TOG = \frac{TOG}{10000} \quad (14)$$

Os ensaios nesta fase realizaram-se através da vidraria soxhlet convencional aplicada à extração conforme ilustrado pela Figura 4.5.



Figura 4.5 – Extração via soxhlet convencional.

Determinado todos esses parâmetros inorgânicos foi possível conhecer a composição da borra oleosa expressa pela Equação (15).

$$M_{\text{borra bruta}} = M_{\text{óleo}} + M_{\text{água}} + M_{\text{voláteis}} + M_{\text{cinzas}} \quad (15)$$

As frações mássicas dos constituintes da borra foram obtidas pelos parâmetros de teor de água, cinzas e voláteis. Este último foi obtido pela fração seca, mostrado pela Equação (16), conforme instruções analíticas citadas na norma EPA 9071B, a qual expressa concomitantemente a massa de água e voláteis como representado no fluxograma da Figura 4.6.

$$\text{Fração de massa seca} = \frac{\text{Massa de borra seca (g)}}{\text{Massa de borra bruta (g)}} \quad (16)$$

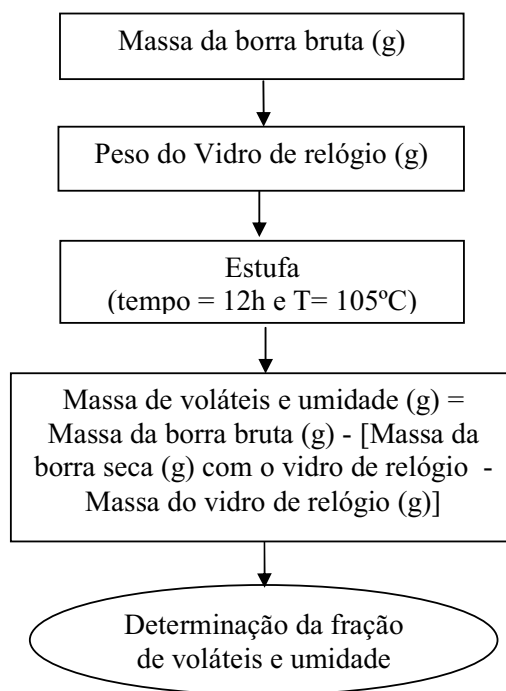


Figura 4.6 – Fluxograma do procedimento analítico pelo método da EPA 9071B para determinação da fração de voláteis e umidade.

Conhecendo-se o teor de água pelo método de Karl Fischer (ASTM E 203-92), subtraiu-se da fração seca para obter a fração de voláteis. Determinadas as frações mássicas de cinzas, água e voláteis, o percentual de óleo na borra é obtido a partir da Equação (17).

$$\%Óleo = 100 - \sum \text{Frações}(\text{voláteis} + \text{água} + \text{cinzas}) \quad (17)$$

4.3 - Extrator

Partindo do princípio da extração pelo método analítico, projetou-se um extrator para realizar a recuperação do óleo contido na borra de petróleo, pelos processos de extração seguida de filtração, após um intervalo de tempo a cada batelada. O extrator projetado foi constituído em três partes (Figura 4.7):

- Parte superior: Tampa com quatro aberturas para receber a alimentação do solvente, selo e agitador mecânico, controlador de temperatura (termopar) e condensador;
- Parte central: Cilindro aberto em suas extremidades, revestido externamente com uma jaqueta para manter a temperatura do fluido e da borra durante o processo de extração sob as condições estabelecidas pelo planejamento experimental, a ser discutido no item 4.4; Nesta parte foi utilizado uma fita térmica para manter o sistema nas temperaturas estabelecidas previamente;
- Parte inferior: Base do extrator de vidro em formato similar a um funil de büchner, constituída de uma placa de teflon com furos de 2,2 mm, que permite através da aplicação do vácuo recolher o solvente com o óleo para posterior processo de destilação. Utilizou-se papel de filtro quantitativo para impedir a passagem do material antes do término do tempo de contato com o solvente para promover a extração.



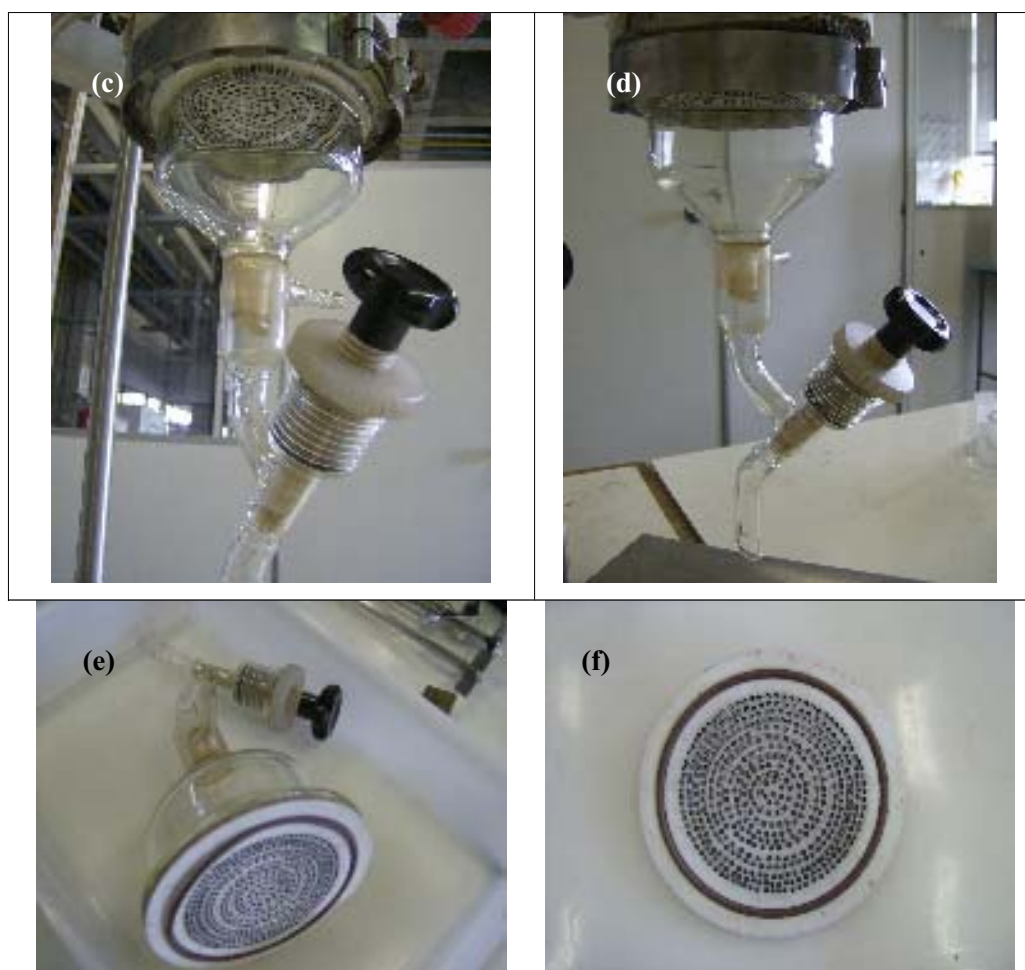


Figura 4.7 – (a) Extrator montado; (b) Visão frontal da parte central; (c) Parte inferior; (d) Válvula para coleta do óleo recuperado com solvente; (e) e (f) Visão lateral e superior da placa de teflon perfurada.

4.3.1 - Ensaios preliminares

Inicialmente, realizaram-se ensaios preliminares, dos quais foram selecionadas as principais variáveis que exerciam influência sobre o processo, como: temperatura, volume de solvente, volume de ácido clorídrico e tempo de extração. A massa da borra oleosa foi considerada como uma variável fixa nos experimentos.

Após a definição das variáveis, uma nova bateria de testes foi realizada para determinar as condições de ensaio que melhor se ajustaria ao objetivo do trabalho.

4.3.2 - Procedimento experimental para o extrator

Neste item se fará uma descrição do procedimento adotado para realização dos ensaios levando em consideração todas as etapas do processo antes, durante e após a extração.

4.3.2.1 - Montagem do extrator

Para dar início ao experimento inicialmente realiza-se as seguintes etapas:

- Conectar as mangueiras do banho termostático ao extrator (parte central);
- Pesquisar o papel de filtro quantitativo e colocá-lo sobre a placa perfurada de teflon;
- Acoplar a parte inferior do extrator à parte central (com jaqueta);
- Programar o banho para a temperatura do ensaio de acordo com as condições experimentais a ser estabelecida naquele ensaio;
- Programar o controlador de temperatura do termopar associado à fita térmica.

Após a montagem, a aparelhagem apresentou o aspecto ilustrado na Figura 4.8.

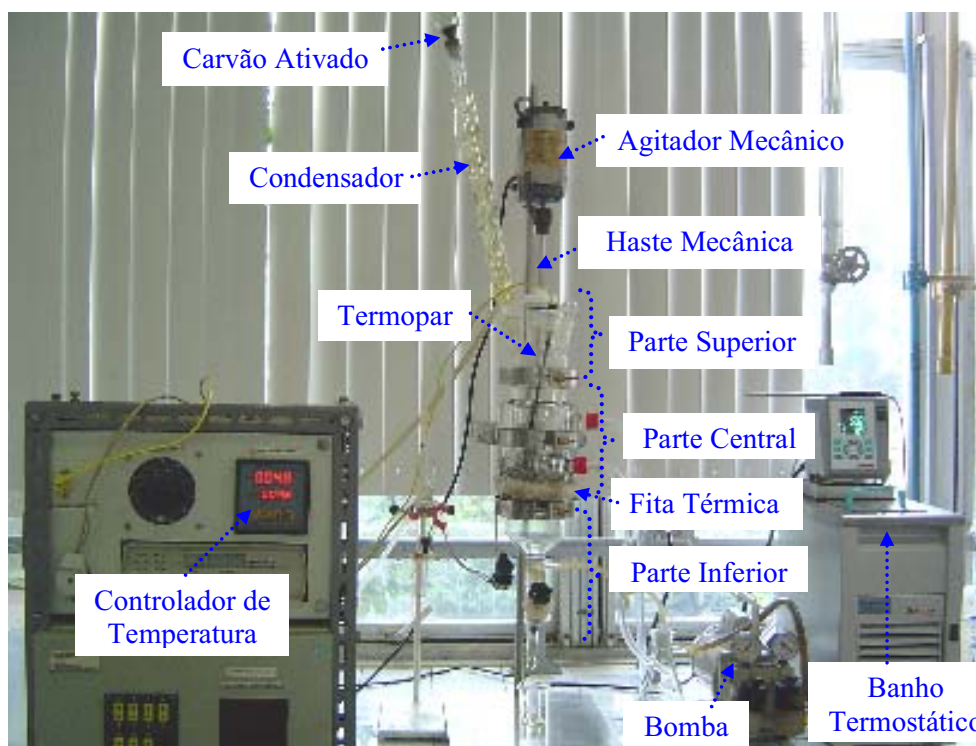


Figura 4.8 – Extrator experimental projetado para realização da extração do óleo da borra de petróleo.

4.3.2.2 - Preparação da amostra

A cada ensaio, o frasco contendo a borra de petróleo era retirado da geladeira, colocado em banho-maria à temperatura ambiente (cerca de 30 minutos) e depois conduzido ao shaker para ser agitado por 45 (quarenta e cinco) minutos. Este procedimento foi adotado devido à borra de petróleo ser um material pastoso, bastante heterogêneo e, quando mantido sob refrigeração, a parte líquida é facilmente separada da outra constituída por sólidos.

Após homogeneização fazia-se de imediato a pesagem da amostra, em balança analítica, em um béquer previamente tarado. Todos os experimentos foram realizados utilizando, em média, 54 gramas de borra oleosa.

Em seguida, a amostra pesada foi levada à capela para acidificação e dissolução em uma quantidade mínima de solvente, para facilitar a homegeneização e a transferência do material do béquer para o extrator.

4.3.2.3 - Experimento

Após montagem do extrator e preparo da amostra, com o extrator já aquecido, seguiram-se as etapas, para o procedimento experimental:

- Transferir a amostra da borra oleosa acidificada ao extrator aquecido, sob as condições determinadas pelo planejamento para aquele ensaio, com auxílio de um bastão de vidro;
- Lavar repetidas vezes o béquer e o bastão de vidro com solvente (n-hexano) para remoção da amostra residual, transferindo o conteúdo da lavagem para o extrator;
- Completar o volume do solvente adicionado à borra no extrator até 100 mL;
- Fechar o extrator (tampa);
- Acoplar o condensador em conjunto com o adsorvente (carvão ativado) à parte superior do extrator;
- Inserir o termopar, o qual imediatamente indicará a temperatura no painel do controlador;
- Ligar o agitador mecânico;
- Começar a marcar o tempo da primeira batelada quando o controlador de temperatura atingir a temperatura prevista no planejamento para aquele ensaio;

- Desligar o agitador mecânico e acionar a bomba para realizar a filtração do óleo extraído, após ter atingido o tempo de batelada.
- Desligar a bomba e abrir a válvula para recolher o filtrado em balão previamente tarado;
- Destilar o filtrado (óleo + solvente) para recuperar o solvente e obter o óleo;
- Repetir os mesmos passos a cada batelada utilizando a mesma quantidade de solvente em todas elas ($V = 100 \text{ mL}$).
- Após realizar a última batelada desligar todos os equipamentos (agitador, banho termostático e controlador de temperatura) e desconectar a parte inferior do extrator para retirar a torta (borra ainda umedecida com solvente);
- Transferir a torta (junto ao papel de filtro) para um vidro de relógio e levar à estufa a 105°C por 40 minutos.
- Retirar a torta da estufa e levar para o dessecador por ± 40 minutos e em seguida pesar em balança analítica.

4.4 - Planejamento experimental

Neste estudo utilizaram-se dois tipos de planejamento: o fatorial fracionado e o Doehlert. O primeiro foi aplicado para avaliar a influência das variáveis e o segundo para complementar o estudo do anterior, tendo-se ainda a vantagem de realizá-lo com um número menor de variáveis e, conseqüentemente, de ensaios.

4.4.1 - Planejamento fatorial fracionado

Em muitas situações quando não se conhece, a priori, a relação completa de todas as variáveis que afetam significativamente a resposta e para não correr o risco de excluir fatores que podem se tornar importantes, é preciso estudar, nesse estágio, o maior número possível de variáveis. Isto pode ser feito sem aumentar o número de ensaios, usando planejamentos fracionários, ao invés de fatoriais completos [Box, Hunter e Hunter (1978) *apud* Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001)].

Para o planejamento fatorial 2^4 ter-se-ia que realizar dezesseis experimentos. Entretanto, por limitação do tempo da missão de estudo na USP, com respeito a esta etapa da pesquisa, decidiu-se pelo fatorial fracionado ($2^{4-1} = 2^3 = 8$), que possibilita identificar, entre o número de variáveis e sua complexidade, o grau de importância delas avaliando os seus

efeitos isolado ou combinado. Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) ressaltam que o planejamento fatorial 2^{4-1} é um exemplo de fatorial fracionário de resolução quatro. Em outras palavras, num fatorial de resolução quatro os efeitos principais não se confundem com as interações de dois fatores, mas estas, por sua vez, misturam-se entre si.

Pelos testes preliminares determinaram-se os valores apresentados na Tabela 4.3 para as variáveis escolhidas.

Tabela 4.3 - Condições experimentais de máximo e mínimo para as variáveis 1, 2, 3 e 4.

VARIÁVEIS	VALORES DE MÍNIMO	VALORES DE MÁXIMO
	-	+
1 Solvente (mL)	300	500
2 HCl (mL)	0,8	3,2
3 Temperatura (°C)	30	50
4 Tempo (h)	0,5	1

A Tabela 4.4 apresenta o planejamento fatorial completo 2^4 .

Tabela 4.4 - Planejamento fatorial completo 2^4 .

Nº Exper.	VARIÁVEIS				=	VARIÁVEIS			
	1	2	3	4		1	2	3	4
1	+	+	+	+	=	500	3,2	50	1
2	-	+	+	+	=	300	3,2	50	1
3	+	-	+	+	=	500	0,8	50	1
4	-	-	+	+	=	300	0,8	50	1
5	+	+	-	+	=	500	3,2	30	1
6	-	+	-	+	=	300	3,2	30	1
7	+	-	-	+	=	500	0,8	30	1
8	-	-	-	+	=	300	0,8	30	1
9	+	+	+	-	=	500	3,2	50	0,5
10	-	+	+	-	=	300	3,2	50	0,5
11	+	-	+	-	=	500	0,8	50	0,5
12	-	-	+	-	=	300	0,8	50	0,5
13	+	+	-	-	=	500	3,2	30	0,5
14	-	+	-	-	=	300	3,2	30	0,5
15	+	-	-	-	=	500	0,8	30	0,5
16	-	-	-	-	=	300	0,8	30	0,5

De modo semelhante ao fatorial completo, elaborou-se o planejamento fracionado 2^{4-1} , apresentado pela Tabela 4.5. Na verdade, o fatorial foi construído como um planejamento 2^3 completo para os fatores 1, 2 e 3, atribuindo-se ao fator 4 os sinais do produto das colunas 1, 2 e 3.

Tabela 4.5 – Planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} .

Nº Exper. Fatorial	VARIÁVEIS				=	Nº Exper. Fatorial	VARIÁVEIS			
	2^{4-1}	1	2	3			4	2^4	1	2
1	+	+	+	+	=	1	500	3,2	50	1
2	-	+	+	-	=	10	300	3,2	50	0,5
3	+	-	+	-	=	11	500	0,8	50	0,5
4	-	-	+	+	=	4	300	0,8	50	1
5	+	+	-	-	=	13	500	3,2	30	0,5
6	-	+	-	+	=	6	300	3,2	30	1
7	+	-	-	+	=	7	500	0,8	30	1
8	-	-	-	-	=	16	300	0,8	30	0,5

Nota-se que os experimentos do planejamento fracionado são um sub-conjunto do fatorial completo. Após definição das condições de cada ensaio, efetuou-se cada um deles em todas as combinações possíveis no âmbito planejado. As análises foram realizadas em ordem aleatória.

4.4.2 - Planejamento Doehlert

Para reduzir o número de ensaios e alcançar a otimização dos pontos analisados, aplicou-se o planejamento Doehlert. De acordo com Souza (2005), este planejamento é vantajoso em relação aos demais por apresentar a possibilidade de se expandir o domínio adicionando um outro fator, ou seja, pode-se decidir um novo experimento em função dos resultados obtidos nos ensaios anteriores, aproveitando seus dados sem a necessidade de descartá-los.

Inicialmente, tomou-se como base os efeitos das variáveis no planejamento fatorial fracionado, a partir do qual observou-se que duas das quatro variáveis estudadas poderiam ser fixadas no planejamento Doehlert.

Dos oito ensaios do planejamento fatorial fracionado, dois pontos (1 e 10) foram aproveitados para o planejamento Doehlert.

As variáveis fixadas foram volume do ácido clorídrico e temperatura. O solvente (n-hexano) e o tempo de extração foram as variáveis escolhidas para serem estudadas em diferentes volume e tempo.

Primeiramente foi calculado o número necessário de experimentos para o planejamento Doehlert, através da equação (18).

$$N = k^2 + k + pc \quad (18)$$

em que:

k é o número de fatores (V_{solvente} e $t_{\text{extração}}$);

pc é o número de experimentos no ponto central;

N é o número total de experimentos.

Pela metodologia do planejamento Doehlert, para $k = 2$, $pc = 3$, o número total de experimentos foi 9 (nove). A próxima etapa seria determinar pelas equações (19), (20) e (21) qual o número de máximo e mínimo (variáveis normalizadas) para as variáveis estudadas: volume de solvente e tempo de extração.

$$X_i = \frac{(U_i - U_{0i})}{\Delta U_i} \quad (19)$$

$$U_{i0} = \frac{(U_{i \text{ máx}} + U_{i \text{ mín}})}{2} \quad (20)$$

$$\Delta U_i = \frac{(U_{i \text{ máx}} - U_{i \text{ mín}})}{2} \quad (21)$$

em que:

U_i são as variáveis selecionadas e codificadas como X_1 (tempo) e X_2 (solvente).

Entretanto, para os valores de U_i máximo e U_i mínimo foram considerados os valores obtidos nos ensaios preliminares e aplicados no planejamento anterior.

O ponto central é obtido substituindo os valores de U_1 (máximo e mínimo) do solvente nas equações (22) e (23):

$$U_{0c1} = \frac{(500 + 300)}{2} = 400 \text{ mL} \quad (22)$$

$$\Delta U_{c1} = \frac{(500 - 300)}{2} = 100 \text{ mL} \quad (23)$$

Procedimento análogo foi feito com a variável “tempo”, obtendo-se:

$$U_{0c2} = \frac{(1 + 0,5)}{2} = 0,75 \text{ h} \quad (24)$$

$$\Delta U_{c2} = \frac{(1 - 0,5)}{2} = 0,25 \text{ h} \quad (25)$$

Os valores calculados anteriormente das variáveis codificadas estão na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores codificados do ponto central para as variáveis X_1 e X_2 .

VARIÁVEIS		$U_i \text{ máx.}$	$U_i \text{ mín.}$	U_{oi}	ΔU_i
X_1	Tempo (h)	1	0,5	0,75	0,25
X_2	Solvente (mL)	500	300	400	100

Após o cálculo dos valores X_1 e X_2 , algumas considerações foram feitas com relação aos valores codificados da matriz Doehlert. Tais considerações foram condizentes aos valores experimentais anteriormente calculados com relação aos valores codificados da matriz Doehlert, conforme verificado pelas Tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.7 – Valores codificados e experimentais para a variável X_1 .

TEMPO (X_1)	
Codificado	Experimental
1	1,25
0,5	1
0	0,75
-0,5	0,5
-1	0,25

Tabela 4.8 – Valores codificados e experimentais para a variável X_2 .

SOLVENTE (X_2)	
Codificado	Experimental
-0,816	300
0	400
0,816	500

Nota-se que o valor mínimo experimental da variável tempo (X_1) na matriz Doehlert é 0,25 h e seu valor codificado corresponde a -1 (menos um). De modo análogo para os demais valores experimentais da variável solvente (X_2).

Diante dos valores codificados expressos pela matriz Doehlert e pelas considerações feitas aos valores experimentais apresentados nas tabelas acima, calculou-se os valores para os 9 (nove) experimentos (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Matriz Doehlert com valores codificados e experimentais.

Nº Exper.	Valores Codificados		Valores Experimentais	
	X_1	X_2	Tempo (h)	Solvente (mL)
1	0	0	0,75	400
2	0	0	0,75	400
3	0	0	0,75	400
4	1	0	1,25	400
5	0,5	-0,816	1	300
6	0,5	0,816	1	500
7	-1	0	0,25	400
8	-0,5	0,816	0,5	500
9	-0,5	-0,816	0,5	300

Os experimentos foram realizados com as condições indicadas pelo planejamento Doehlert. A Figura 4.9 ilustra a geometria espacial dos 9 (nove) pontos da matriz do Doehlert distribuídos uniformemente segundo os vértices de um hexágono regular com ponto central localizado na origem do sistema de coordenadas X_1 e X_2 .

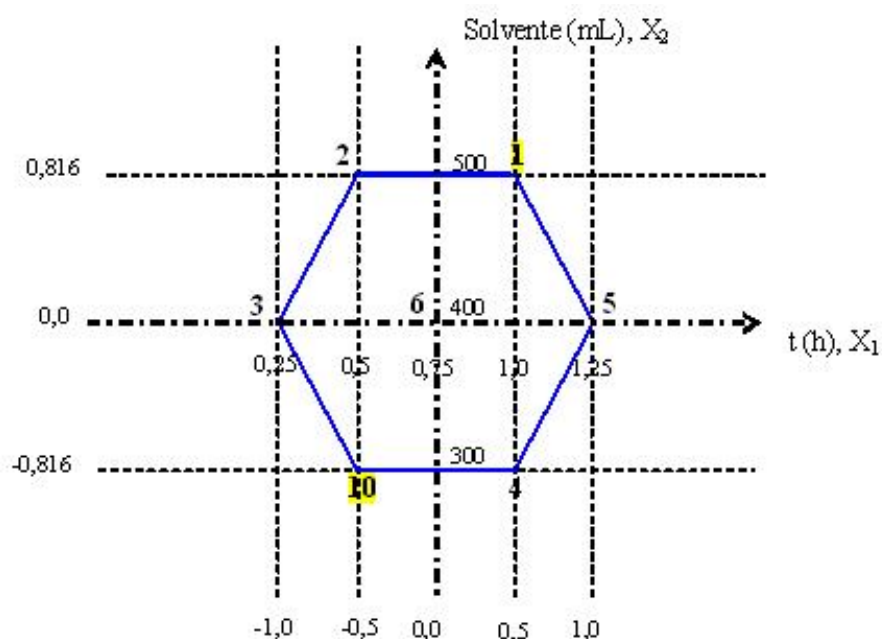


Figura 4.9 – Representação espacial do hexágono 2D com os 9 pontos experimentais.

A análise da combinação destes efeitos é representada por um modelo matemático polinomial e pelo gráfico de superfície de resposta para interpretar estes efeitos. A Equação (26) exprime este modelo quadrático de superfície de resposta para a variável dependente (resposta) Y_j estudada, a qual se refere à massa de óleo acumulada extraída no processo.

$$Y_j = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11} \cdot X_1^2 + b_{22} \cdot X_2^2 + b_{12} X_1 \cdot X_2 \quad (26)$$

em que b_0 é o valor médio das respostas medidas, b_i é o efeito principal da variável codificada X_i , b_{ii} representa o efeito quadrático da variável X_i e X_k

4.5 - Rede Neural Artificial (RNA)

A aplicação das redes neurais artificiais para obtenção de um modelo matemático ajustado ao processo empregado no presente trabalho foi feita através do programa computacional Fortran. Os dados foram compilados no referido programa, desenvolvido pelo Laboratório de Simulação e Controle de Processo (LSCP) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). O treinamento (aprendizado) da rede neural foi realizado a partir dos dados experimentais obtidos nos planejamentos fatorial fracionado e Doehlert.

Para tanto, foram consideradas as 4 (quatro) variáveis de entrada:

- Temperatura;
- Volume de ácido clorídrico (HCl);
- Volume de solvente (acumulado);
- Tempo de batelada.

A estrutura da RNA tem 4 (quatro) neurônios de entrada, 1 (uma) *bias*, 1 (um) neurônio na camada de saída, que corresponde à variável de saída (y), a fração acumulada de massa de óleo recuperado na extração. O número de neurônios na camada oculta variou de 2 a 8 neurônios, entretanto consideraram-se os dados obtidos com, 4 e 6 neurônios, por estes terem melhor se aproximado dos dados experimentais. A estrutura da rede é representada pela Figura 4.10.

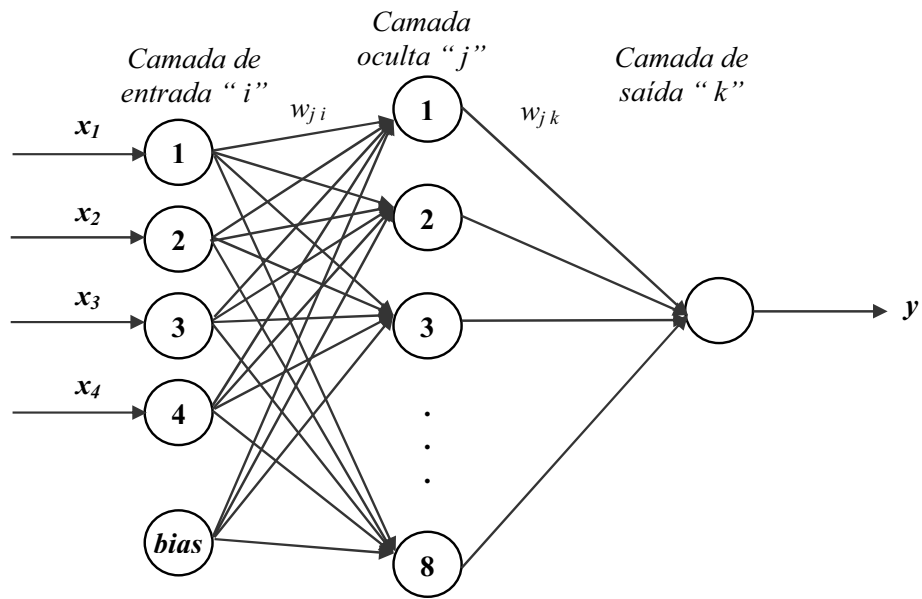


Figura 4.10 – Representação da estrutura da rede neural testada.

Capítulo 5
Resultados e discussões

5. Resultados e discussões

Os resultados e discussões do trabalho realizado serão apresentados separadamente de acordo com as etapas desenvolvidas na pesquisa.

Na primeira parte serão apresentados os resultados referentes à caracterização da borra oleosa. Em seguida, na segunda parte, serão mostrados e discutidos os resultados condizentes aos planejamentos experimentais (fatorial fracionado e Doehlert). Para tratamento dos dados em ambos planejamentos utilizaram-se os softwares Statgraphics Plus versão 3.0 e Statistica versão 6.0. Por último, discutir-se-ão os resultados alcançados através do estudo aplicado com redes neurais artificiais.

5.1 - Análise da caracterização da borra oleosa.

Neste item se apresentarão os resultados obtidos nas análises dos parâmetros apresentados na Tabela 4.1 do capítulo anterior (item 4.2.1).

5.1.1 - Análise das características físico-químicas

Ponto de Fulgor

A análise físico-química no óleo recuperado da borra revelou que o valor do ponto de fulgor encontrou-se acima do limite máximo permitido (LMP), conforme ABNT NBR 10004, a qual diz que este para ser inflamável deve ter ponto de fulgor inferior a 60°C. O ponto de fulgor do óleo foi aproximadamente 117°C. Conseqüentemente, o óleo é considerado não inflamável, ou seja, não se converte em chamas sob condições normais de temperatura e pressão. Entretanto, isto não quer dizer que o mesmo não possa ser utilizado como combustível. Tal característica possibilita o manuseio e o reciclo do óleo em correntes do processo de refino.

A PETROBRAS já vem, há mais de 20 anos, usando esta técnica aplicada à recuperação de óleos pesados, tendo seu início na Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) desenvolvido para a Refinaria de Cubatão. A UCR é a responsável por converter o óleo de “fundo de barril” em produtos de maior valor agregado. Entende-se por fundo de barril a fração residual correspondente a aproximadamente 59% da matéria-prima que tem baixo valor

comercial. Fazem parte desse percentual as cargas para aplicação em asfalto, fontes de geração de calor, em caldeiras, ou como óleo combustível para navios, quando misturado a diluentes de baixa viscosidade. Os 41% restantes são formados por produtos com maior demanda de mercado, como a nafta (que depois de hidrotratada é incorporada ao *pool* de gasolina), e o diesel. O grande mérito da UCR é fazer com que, 75% dos resíduos de menor valor agregado se transformem em óleos leves e de melhor qualidade para o consumidor (INFORME PUBLICITÁRIO, 2002).

Para a borra oleosa (bruta) não foi possível determinar o ponto de fulgor. Isto ocorreu, provavelmente, pela presença expressiva de água na mesma, impedindo a formação de vaporizar comburente, suficientemente favorável para propagação da chama.

Poder Calorífico Superior a Volume Constante ($PCS_{v_{cte}}$)

O poder calorífico superior a volume constante, determinado para a borra e para o óleo, foi 3.229,25 e 10.548,55 kcal/kg, respectivamente. Isto implica dizer que tanto a borra quanto o óleo servem como combustível, pois a condição mínima para que um resíduo mantenha-se em combustão e possa ser utilizado em tratamentos térmicos é que seu poder calorífico seja superior a 2.500 kcal/kg. Os resultados revelam que mesmo a borra tendo apresentado valor muito inferior ao óleo recuperado no processo de extração, ainda assim, ela confere poder comburente.

Segundo o Manual de Conservação de Energia na Indústria Cerâmica Vermelha *apud* Alves (2003), pequenas quantidades de materiais, como resíduos de petróleo, misturados à massa cerâmica, podem trazer economias no consumo de energia proveniente da queima destes materiais no interior do bloco cerâmico. Esta combustão interna diminui a exigência de energia externa para queima, contribuindo para a redução do consumo de lenha na queima dos blocos e reduzindo o impacto ambiental decorrente do desflorestamento, em áreas outrora consideradas ricas em termos de biodiversidade.

pH

Na borra estudada o pH encontrou-se dentro do intervalo de $2 \leq \text{pH} \leq 12,5$ apresentando um valor médio de 6,80, indicando, portanto, que o material de estudo não é corrosivo.

Medições de pH foram realizadas em dias consecutivos após o recebimento da amostra, a fim de verificar se ocorria alteração significativa do parâmetro. Contudo, as leituras verificadas comprovaram que houve uma discreta variação ($\pm 0,07$). Este fato pode ser justificado pela preservação das amostras em frascos de vidro âmbar e sob refrigeração.

Teor de água (Umidade)

O teor de água livre na borra de petróleo em estudo está situado na faixa de 40%, com relação à quantidade de água não incorporada ao resíduo. O mesmo foi obtido a partir da análise de Karl Fischer.

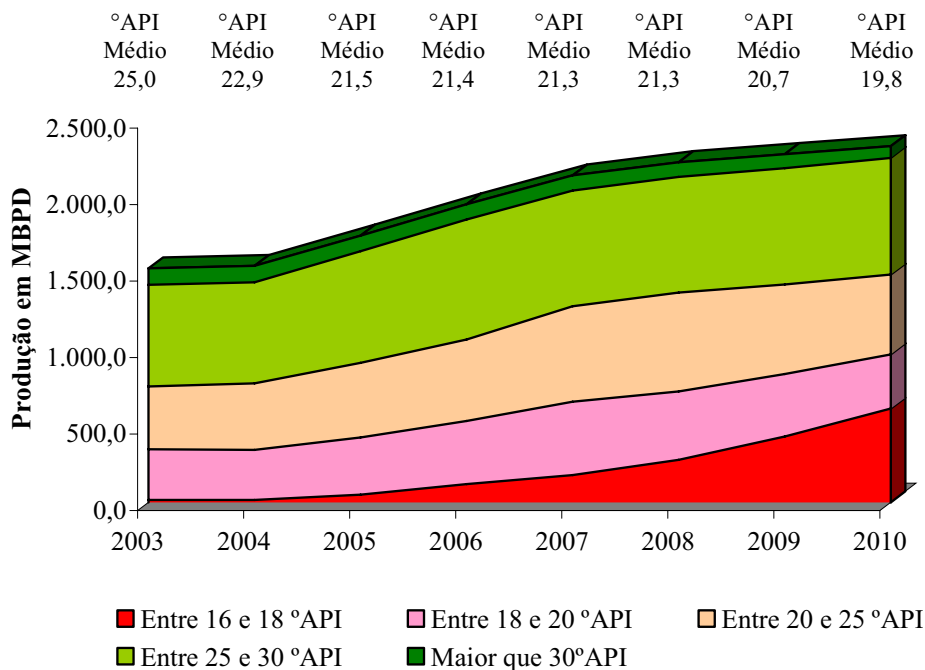
Através dos testes de extração obteve-se 47% de fração seca em massa de borra bruta, o que representa a perda de massa de água e voláteis concomitantemente. Isto implica dizer que, daquele percentual, 7% corresponde à massa de voláteis.

Como exemplo de aplicação deste resíduo, Alves (2003) afirma que a utilização de uma borra com 30% de água no processo de fabricação de blocos cerâmicos facilita a homogeneização da massa, diminuindo a necessidade de seu umedecimento e contribuindo para a redução do impacto causado pelo consumo de mais água nas olarias.

Grau API (°API)

O óleo recuperado da borra oleosa apresentou °API equivalente a 18,5°, o qual está no intervalo de classificação (>10 a 22°API) de óleos pesados.

A Figura 5.1 mostra a evolução do °API médio da produção nacional de petróleo, evidenciando, cada vez mais, o surgimento de novos campos com petróleos pesados. Isto implica em desafios tecnológicos para o setor industrial do refino de petróleo no Brasil, uma vez que as instalações das refinarias nacionais não foram projetadas para petróleos pesados. Em contrapartida, há mais de 20 anos a PETROBRAS vem investindo em conhecimento e tecnologia que garantem a conversão de resíduos de petróleo pesado em óleos leves e nobres e com maior demanda de mercado. Graças aos avanços tecnológicos a empresa tem buscado adequar seus parques industriais, com investimento em técnicas de alto rendimento de resíduo e adoção de soluções “clássicas” como adequação metalúrgica das unidades de destilação e mistura de vários tipos de petróleos (“blend” ou “mix”).



Fonte: UNIFEI, 2004.

Figura 5.1 – Evolução do °API médio para o petróleo nacional.

5.1.2 - Análise do parâmetro de análise elementar orgânica

Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S)

A análise elementar orgânica foi realizada com amostras oriundas dos ensaios de teor de cinzas⁽¹⁾ e extração^(2 e 3) (Tabela 5.1). Os resultados informam que para a amostra 1 (um) o teor de carbono apresentou-se significativamente inferior comparado às outras amostras provenientes da extração. Isto de fato é de se esperar, uma vez que a amostra em análise passou por um tratamento térmico a altas temperaturas na mufla. Desta forma, fica evidente que a amostra residual (cinzas) é primordialmente um material inorgânico. Por outro lado, constata-se que a borra oleosa é predominantemente composta de matéria orgânica, devido à presença dos hidrocarbonetos constituintes do petróleo e outros materiais agregados à borra durante a limpeza dos tanques, tais como pedaço de madeira, esponja e raiz de planta. Este argumento se confirma com os dados das frações referentes aos percentuais de Carbono e Hidrogênio nas demais amostras advindas da extração.

O teor de Carbono correspondente a 22,11% no resíduo⁽²⁾ pode ser justificado pela própria composição do objeto de estudo de origem, uma vez que se tratando de resquícios de uma fração pesada do petróleo, a mesma pode não ser sujeita à extração em n-hexano ou nas condições de temperaturas estudadas no processo, o que não quer dizer que a extração tenha sido ineficiente, conforme evidenciado pelo teor de carbono no óleo recuperado (87,66%).

Tabela 5.1 – Teores de CHN e S nas amostras.

AMOSTRAS	%C _{total}	%H _{total}	%N _{total}	%S _{total}
Cinzas ¹	0,092	<0,004	<0,17	9,55
Resíduo ²	22,11	2,45	<0,17	4,26
Óleo ³	87,66	10,76	0,358	n.a.
*SDO-1 obtido	9,52	1,49	0,324	5,64
*SDO-1 recomendado	9,95±0,44	1,34±0,06	0,347±0,043	5,35±0,44

*Material (sedimento rico em matéria orgânica) de referência da USGS (United States of Geological Survey); n.a.: não analisado.

O teor de enxofre total na amostra de resíduo apresentou índice sensivelmente superior ao considerado para óleos combustíveis, conforme preconizado na Portaria ANP 80 (ANP, 1999), a qual afirma que o teor máximo de enxofre nos óleos combustíveis deve ser 2,5% em massa, podendo este ser ultrapassado até o limite de 4% em massa, caso as emissões produzidas atendam aos limites estabelecidos pelo órgão ambiental da jurisdição. Tomando-se a Portaria ANP 80 como referência, alerta-se para o risco de emissões acima desses limites se tal resíduo for submetido a processos térmicos de tratamento como co-processamento em fornos de cimento ou cerâmica – processos em que o conteúdo energético do resíduo é aproveitado como combustível na fabricação de cimento ou de artefatos cerâmicos.

Com relação à amostra de cinzas, esse percentual se mostrou mais elevado se comparado o resultado do teor de enxofre ao do resíduo, o que aumenta o risco de emissões de compostos de SO_x se submetidos aos processos térmicos anteriormente mencionado. Entretanto, para confirmar esta hipótese seria necessário conhecer o teor de enxofre total na borra bruta e/ou no óleo recuperado.

5.1.3 - Análise das características orgânicas

PAH e TPH

A contaminação ambiental nos solos por hidrocarbonetos pode ser diagnosticada através das análises dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) e os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH) (Alves, 2003).

Hidrocarboneto Total de Petróleo é o termo usado para descrever uma grande família de diversos compostos químicos oriundos do petróleo, dos quais alguns podem afetar a saúde do homem atingindo o sistema nervoso, causando dores de cabeça, náuseas e desmaios. Alguns compostos de TPH ainda podem comprometer gravemente a saúde das pessoas como o sangue, o sistema imunológico, o fígado, os pulmões, o desenvolvimento de fetos e doenças como o câncer. A exposição aos compostos de TPH se dá a partir de variadas fontes como bombas de gasolina, derramamento de óleo no pavimento e o uso de produtos químicos em casa ou no trabalho. Como exemplo de alguns compostos químicos que podem ser encontrados na família de TPH cita-se: o hexano, óleos combustíveis, óleo mineral, benzeno, tolueno, xileno, naftaleno e fluoreno bem como outros produtos de petróleo (ATSDR, 1999).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos são, por definição, compostos binários formados por carbono e hidrogênio com estrutura que consiste de pelo menos dois ou mais anéis aromáticos condensados, apresentando baixa solubilidade em água e tendência a ser fortemente sorvidos ao solo e, portanto, são menos biodegradados, sendo persistentes ao ambiente. Além de carcinogênicas e/ou mutagênicas, estas substâncias, bem como seus nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (Pereira Netto *et al.*, 2000; Costa, 2001; Azambuja *et al.*, 2000 *apud* Alves, 2003).

Dentre suas inúmeras fontes, podem ser citados os processos de combustão de material orgânico (particularmente a exaustão de motores a diesel ou a gasolina), a queima de rejeitos, a fumaça de cigarros além de vários processos industriais como, por exemplo, a produção de alumínio e a gaseificação do coque (Pereira Netto *et al.*, 2000).

Há mais de 100 (cem) tipos de PAH, entretanto, os efeitos na saúde não são semelhantes. Em vista disto, um grupo de 17 (dezessete) PAH foi escolhido por apresentarem este perfil, (i) disporem de mais informações do que outros; (ii) mostrarem evidências de serem mais prejudiciais do que os demais e apresentarem efeitos representativos dos PAH; (iii) mostrarem maior probabilidade de exposição a esses PAH; e (iv) de todos os PAH analisados,

apresentarem concentrações mais elevadas de resíduos perigosos nos locais. Tal grupo de PAH são: acenaftaleno, acenfteno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(b)fluorantreno, benzo(g,h,i)pireno, benzo(j)fluorantreno, benzo(k)fluorantreno, dibenzo(a, h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, naftaleno, criseno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, perileno e coroneno (ATSDR, 1995). Além desses compostos, a norma EPA 8100 (USEPA, 2005c) também faz referência a esses outros: benzo(g,h,i)perileno, dibenzo(a,j)acridina, 7H-dibenzo(c,g)carbazole, dibenzo(a,e)pireno, dibenzo(a,h)pireno, dibenzo(a,i)pireno e 3-metilcolantreno.

Neste contexto, a partir das análises cromatográficas realizadas para ambos parâmetros (PAH e TPH), observou-se a presença de centenas de componentes (Figuras 5.2 e 5.3) nas amostras de borra bruta e óleo recuperado, dentre os quais selecionaram-se os picos mais proeminentes. As substâncias analisadas por GCMS foram comparadas à biblioteca (NIST), considerando-se aquelas que apresentaram maior índice de similaridade.

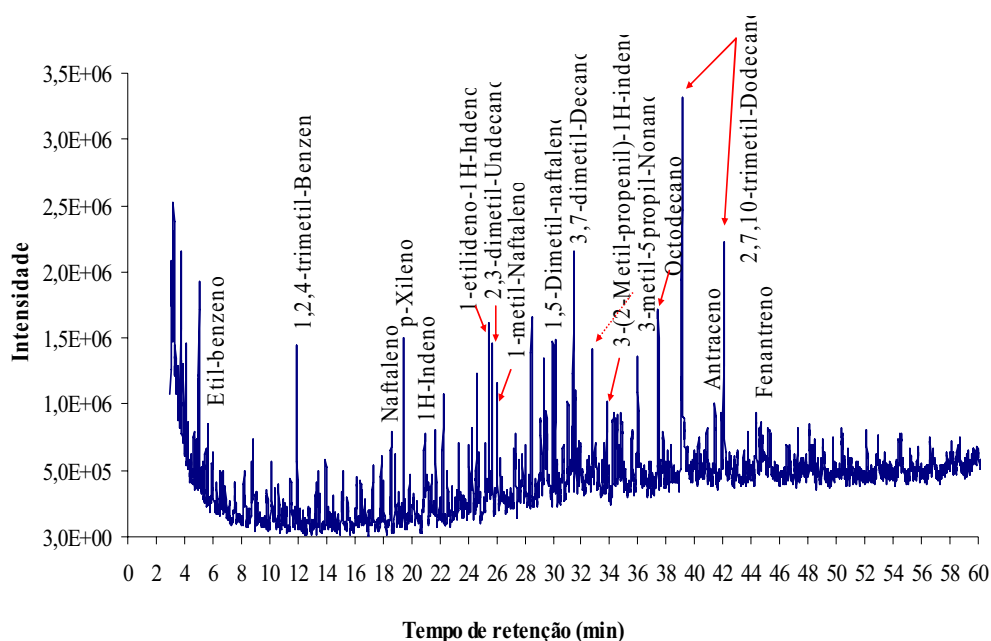


Figura 5.2 – Cromatograma da amostra borra bruta para identificação de PAH através do método óleo.

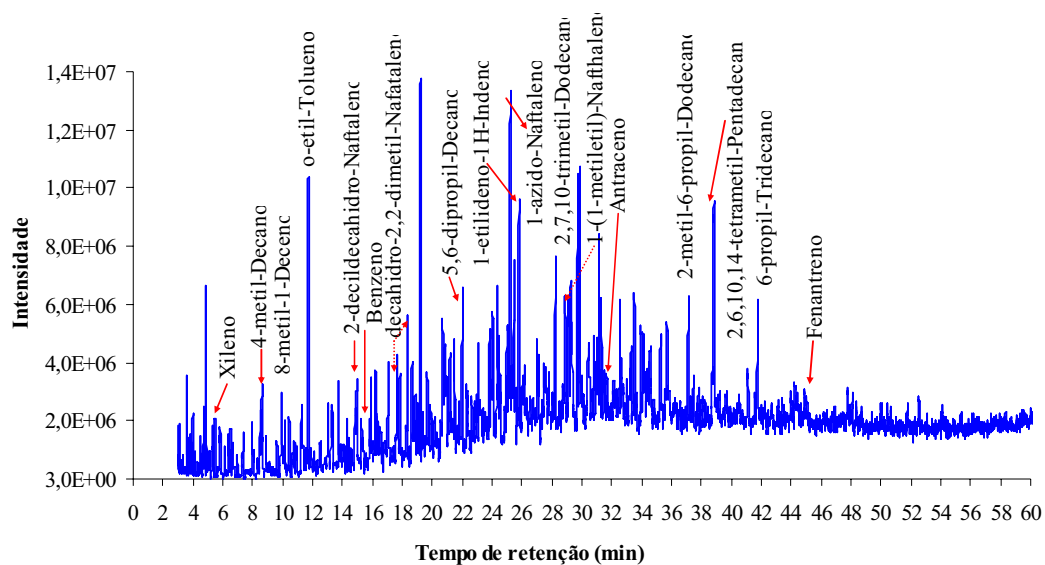


Figura 5.3 – Cromatograma da amostra óleo recuperado (amostra NO1) para identificação de PAH pelo método óleo.

Os principais hidrocarbonetos identificados estão apresentados no Apêndice A. Estes compostos são de ampla utilização na indústria petroquímica para a fabricação de plásticos, borrachas sintéticas, nylons e outros produtos utilizados na indústria bélica (Aires, 2002).

Com relação às amostras do extrato (RNO1), os cromatogramas não indicaram a presença de compostos (Figura 5.4). Entretanto, frações muito pesadas do petróleo podem ainda estar presente no resíduo, que tem ponto de ebulição superior à temperatura de injeção, tornando-se insuficiente para se volatilizarem devido à limitação cromatográfica.

Comportamento análogo para as amostras de óleo recuperado e resíduo (extrato) foi observado com o parâmetro TPH (Figuras 5.5 e 5.6).

A listagem das principais substâncias detectadas e comparadas ao banco de dados do programa (NIST) está explicitada no Apêndice B.

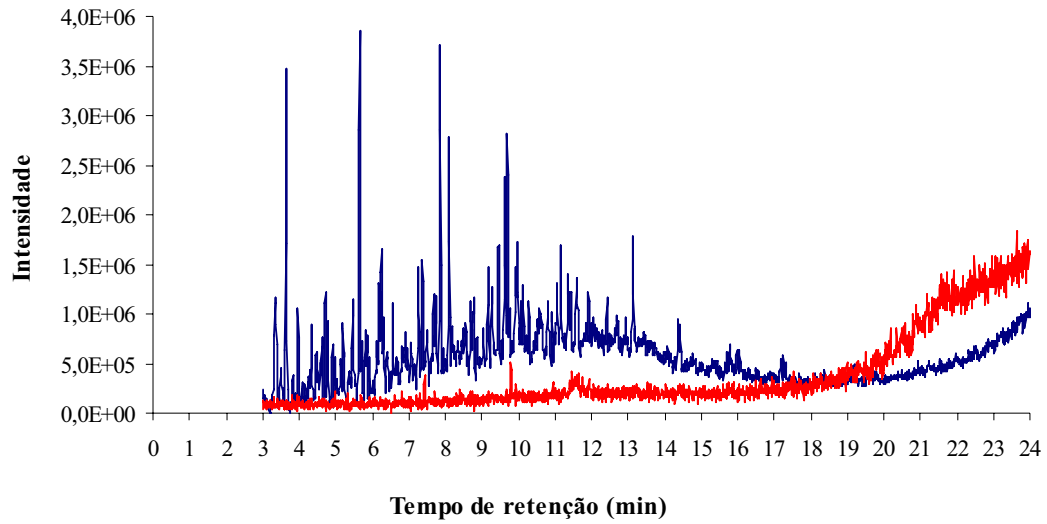


Figura 5.4 – Cromatograma comparativo da borra bruta (azul) e resíduo (vermelho) resultante da extração para identificação de PAH pelo método resíduo.

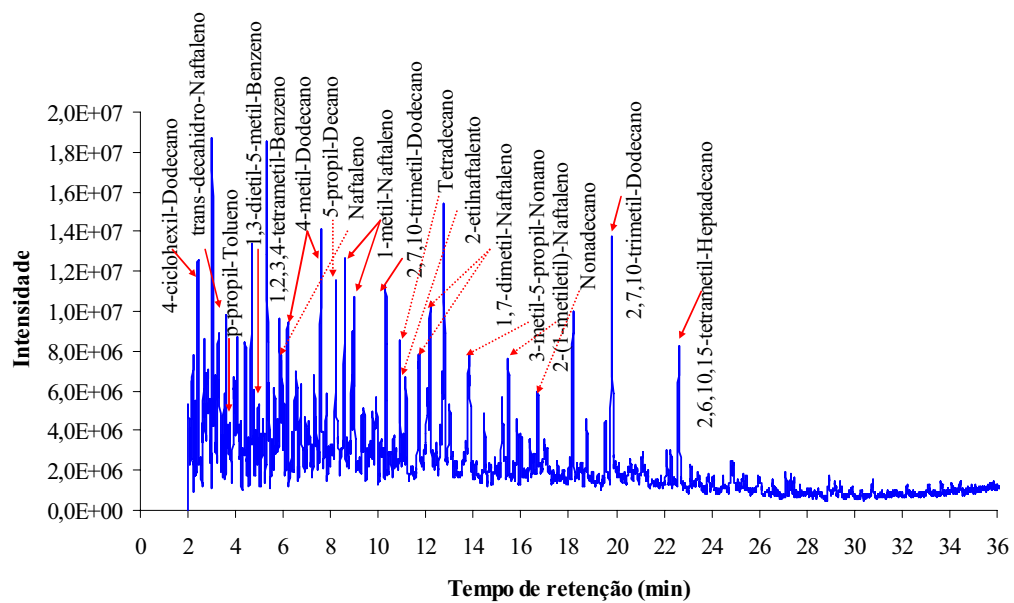


Figura 5.5 – Cromatograma da amostra de óleo recuperado (NO1) para coluna TPH através do método óleo.

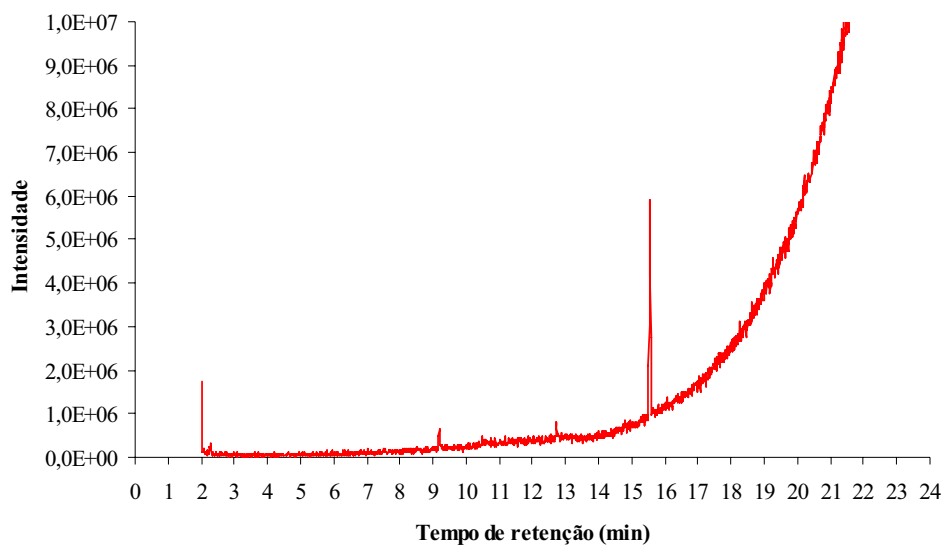


Figura 5.6 – Cromatograma da amostra do resíduo seco RNO1 (extrato) para coluna TPH através do método resíduo.

A legislação brasileira não apresenta limites para a presença de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH's) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH's) em borra oleosa, diretamente, oriunda de fundos de tanque de petróleo. A ABNT NBR 10.004 faz menção aos constituintes perigosos de algumas fontes geradoras da indústria do petróleo, em que o resíduo perigoso, gerado por essas fontes, são provenientes do processo de refino de petróleo, óleo, e coqueificação.

Contudo, com relação às concentrações dos compostos orgânicos identificados nas amostras analisadas, nada pode ser dito, pois para isto seria necessário ter os padrões internos de tais compostos para avaliar se as concentrações nas amostras estariam dentro dos limites permitidos pela norma USEPA 540/R-95/128 (USEPA, 1996).

5.1.4 - Análise das características inorgânicas

Cinzas

Para 16,60g de borra bruta em média, o teor de cinzas apresentou um percentual de 16,83% de massa final. Esse valor revelou que a borra é constituída, predominantemente, de material orgânico, sendo esta uma condição favorável para o tratamento térmico. No entanto, o alto teor de cinzas pode implicar, também, em maiores emissões de gases poluentes e de material particulado.

A Figura 5.7 ilustra o aspecto da borra após a incineração na mufla. Observou-se que houve uma redução significativa da massa inicial e final da borra oleosa, indicando que a fração orgânica foi degradada, restando apenas a inorgânica, constituída de areia (mistura de argilas, óxidos e sílica) e metais pesados. Esta afirmação pode ser comprovada pela curva cinética, apresentada pela Figura 5.8, de ensaios anteriores, que mostraram que a partir de 9600 min (160 h) a 800 °C não havia mais perda de massa, como comentado na NBR 9842 (ABNT, 2001).



Figura 5.7 – Borra de petróleo após incineração na mufla.

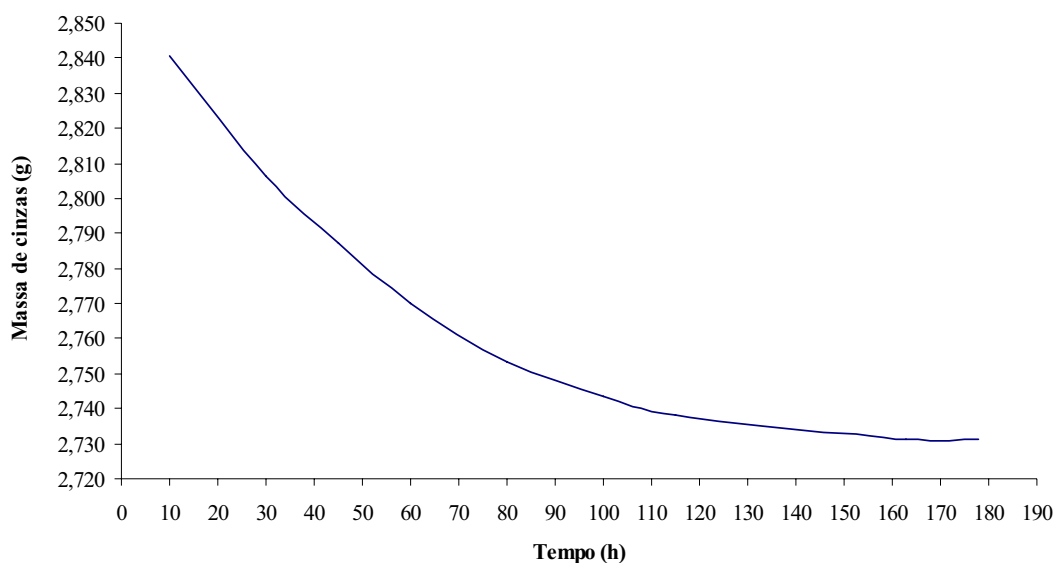


Figura 5.8 – Curva cinética para determinação do tempo de degradação da borra.

Metais Pesados

Para determinação dos metais pesados, seguiram-se as normas EPA 3051 e 6010B, referidas na Tabela 4.1. A primeira trata da abertura das amostras através do procedimento de lixiviação e digestão das amostras em forno microondas, para posterior varredura no espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma de argônio indutivo (ICP-OES). As análises foram realizadas com as amostras: borra bruta, resíduo resultante da extração (extrato) e óleo recuperado.

Através da varredura no ICP-OES, identificaram-se traços de alguns elementos químicos como: magnésio (Mg), cálcio (Ca), sódio (Na), potássio (K), fósforo (P), enxofre (S), titânio (Ti), boro (B), antimônio (Sb) e ferro (Fe). Com relação aos listados na Tabela 5.2, o ensaio quantitativo apresentou concentrações elevadas para os metais nela destacados.

Tabela 5.2 – Análise de metais pesados nas amostras.

METAIS	AMOSTRAS		
	Extrato (mg/kg)	Borra bruta (mg/kg)	Óleo (mg/kg)
Al	5754	658	< 0,082
V	30,6	4,77	< 0,044
Cr	634	98,6	< 0,025
Mn	674	133	< 0,018
Co	69,8	11,7	< 0,012
Ni	36,8	6,91	< 0,018
Cu	907	161	1,10
Zn	610	94,8	1,00
As	101	19,6	< 0,067
Se	525	81,1	< 0,074
Mo	18,0	2,89	< 0,009
Ag	4,15	0,60	< 0,014
Cd	13,5	2,08	< 0,005
Sn	61,6	18,5	46,00
Ba	1160	22,7	3,54
Pb	466	126	208

Naturalmente os teores de metais pesados no solo são provenientes do intemperismo de rochas primárias, secundárias (Rezende, 2005; Ficarís, 2004) e outras fontes externas naturais como erupção vulcânica. No entanto, muito desses metais pesados advém do petróleo, e por esta razão são identificados na borra oleosa. Dentre esses, merecem especial atenção o chumbo (Pb), o cromo (Cr), o manganês (Mn), o selênio (Se) e o arsênio (As), por serem altamente tóxicos. Os efeitos acumulativos de esses metais pesados oferecem sérios riscos à saúde do homem e ao meio ambiente. O alumínio (Al) não é um elemento intrinsecamente ligado ao petróleo, mas normalmente encontra-se no solo, em minérios, na forma de alumina (Al_2O_3). Esta é uma possível explicação para a acentuada presença do elemento químico nas amostras analisadas.

Em refinarias de petróleo, mais de 90% da tubulação é constituída hoje em dia de aço-carbono (Telles, 2003 *apud* Friedrich, 2006). Por este material apresentar baixa resistência à corrosão, se faz uso de maior espessura, revestimento interno ou pintura, desde que seja adequada para o serviço. Esses revestimentos podem ser aplicados no interior do tubo de aço para algumas finalidades como: revestimentos anticorrosivos (ou para evitar que o fluxo seja contaminado), revestimentos antiabrasivos e também como isolante térmico interno (Friedrich, 2006). Apesar dessas medidas, o atrito no interior dos dutos, causado pela mistura dos cascalhos de rochas, areia e sedimentos junto ao petróleo cru, pode contribuir com a transferência de elementos metálicos, que constituem ou revestem o material tubular.

Similarmente acontece nos tanques de armazenamento, com o contato do petróleo bruto e a parte interna do tanque. Dentre todos os metais identificados (Tabela 5.2), o chumbo (Pb) foi o elemento que apresentou maior concentração na amostra de óleo analisada indicando que no caso da utilização desse óleo em co-processamento, por exemplo, por haver emissões para a atmosfera, uma vez que se trata de um metal semivolátil. Em caso, de outras aplicações, como incorporação em materiais refratários, testes de lixiviação e solubilização se fazem necessário para garantir que os metais não sejam carreados para o meio ambiente.

Difração de Raio-X

A análise mineralógica por difração de raio-x aplicada às amostras de cinzas da borra e resíduo resultante da extração (extrato) revelaram a presença de alguns minerais. A composição mineralógica para ambas amostras é apresentada na Tabela 5.3.

Os difratogramas das frações investigadas encontram-se no Apêndice C. Os picos mais pronunciados referem-se aos compostos que mostraram incidências de 50% (Anidrita, Hematita, Calcita e Quartzo) e 37,5% (Wollastonita).

Tabela 5.3 – Composição mineralógica da borra e resíduo.

AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO	
Cinzas	Anidrita	CaSO ₄
	Hematita	Fe ₂ O ₃
	Wollastonita	CaSiO ₃
Resíduo (extrato)	Calcita	CaCO ₃
	Quartzo	SiO ₂

Ressalta-se que todos os compostos identificados nas amostras são provenientes de materiais rochosos. A coloração da amostra representada pela Figura 5.7 é típica de um material que contém óxidos de ferro, o qual pode ser advindo também da oxidação do resíduo oleoso com as paredes do tanque de armazenamento de petróleo.

Óleo e graxas

O valor médio do óleo extraído através do método EPA 9071B (extração via soxhlet) foi 24,2% em 6,0691g (média) de borra bruta. A concentração do óleo encontrou-se dentro da faixa (240.000 – 320.000 mg/kg) mencionada na norma.

Pelo balanço mássico descrito no item 4.2.1.4, através da Equação 17, obteve-se 36,2%, correspondente à fração de óleo presente na borra, confirmando que o material é predominantemente orgânico.

5.2 - Resultados preliminares

Conforme ressaltado no item 4.3.1, os ensaios preliminares consistiram em identificar as condições experimentais que melhor se ajustaria ao processo para obtenção da recuperação do óleo na borra. Esses testes evidenciaram que as melhores condições de extração ocorreram nos experimentos em que:

- A amostra foi acidificada;
- O ensaio ocorreu a temperaturas superiores a ambiente (30-50 °C);
- O volume mínimo de solvente para realizar a primeira batelada foi 100 mL;
- O tempo mínimo de contato entre a borra e o solvente foi de meia hora.

5.3 - Aplicação dos planejamentos experimentais

Nos próximos itens serão discutidos os resultados alcançados nos dois planejamentos experimentais aplicados no trabalho.

5.3.1 - Fatorial fracionado

Os experimentos realizados no planejamento fatorial fracionado mostraram que as variáveis “volume de solvente” e “tempo de extração” foram as que apresentaram efeito isolado de maior significância dentre as variáveis independentes. Em meio às interações de dois fatores, destacaram-se os efeitos confundidos entre as variáveis, principalmente, nas interações:

- I: [(volume de solvente, tempo) e (volume de ácido, temperatura)];
- II: [(volume de solvente, temperatura) e (volume de ácido, tempo)].

O gráfico de Pareto (Figura 5.9) mostra os efeitos principais e das interações de dois fatores, evidenciando que os efeitos combinados se misturam entre si, ao contrário dos

principais que não se misturam com as interações de dois fatores. Vale ressaltar, que embora a variável “temperatura” tenha apresentado menor efeito principal como variável independente, quando essa interage com os outros fatores, o efeito combinado dessa com as demais se mostra bastante expressivo, especialmente nas interações I e II.

A Equação 27 expressa o modelo linear para a massa de óleo obtida na extração e representada pela Figura 5.9.

$$Y_{\text{óleo}} = 13,3163 + 0,70125 * \text{Solvente} + 0,21375 * \text{HCl} + 0,02375 * \text{Temperatura} - 0,27875 * \text{Tempo} \quad (27)$$

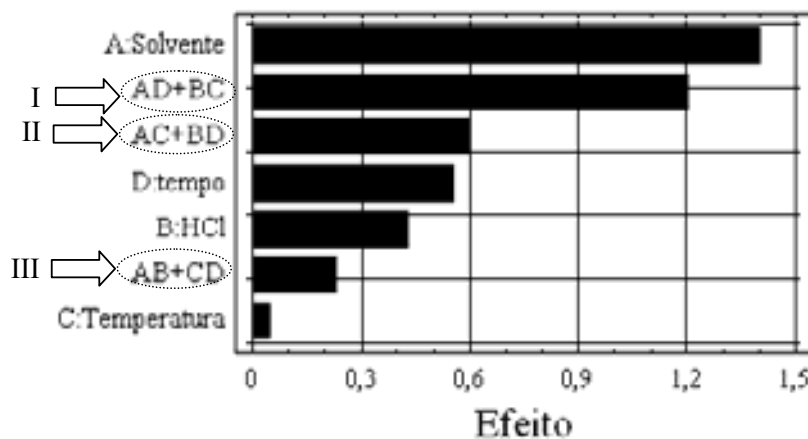


Figura 5.9 – Gráfico de Pareto representando o efeito das variáveis isoladas e confundidas para a massa de óleo extraída da borra bruta.

Comportamento análogo foi observado para a variável “volume de ácido”. Notou-se pela análise do gráfico de Pareto, que apesar do efeito principal ter sido menor que as interações de dois fatores, ambos efeitos (principal e combinado), se mostraram relevantes no processo de recuperação de óleo.

Paralelo aos resultados da massa de óleo recuperada foram avaliados os efeitos das variáveis sobre a massa do resíduo resultante da extração, através do gráfico de Pareto representado pela Figura 5.10. Este, por sua vez, revelou que as variáveis independentes, “temperatura” e “tempo”, apresentaram maior efeito principal seguidamente do efeito combinado na interação II. Tais observações condizem com o que já havia sido demonstrado pela Figura 5.9, especialmente, com relação aos efeitos da variável “tempo” e interação II,

pois embora o efeito da variável “temperatura” na Figura 5.10 tenha se mostrado inverso ao explicitado pela Figura 5.9, o mesmo está coerente devido os efeitos confundidos entre as demais terem sido, em ambas avaliações, ressaltados.

Quanto ao comportamento apresentado pelas variáveis “volume de solvente” e “volume de ácido”, pôde-se observar que a primeira isoladamente não exerce efeito acentuado, mas o mesmo não pode ser afirmado quando se levam em consideração as interações entre dois fatores, que se apresentaram superiores ao efeito principal. De modo similar, ocorreu com a variável “volume de ácido”.

A Equação 28 expressa o modelo linear para a massa de resíduo obtida no final do processo de extração e representada pela Figura 5.10.

$$Y_{\text{resíduo}} = 11,4213 - 0,64875 * \text{Tempo} - 0,06625 * \text{Solvente} - 0,00625 * \text{HCl} - 0,79875 * \text{Temperatura} \quad (28)$$

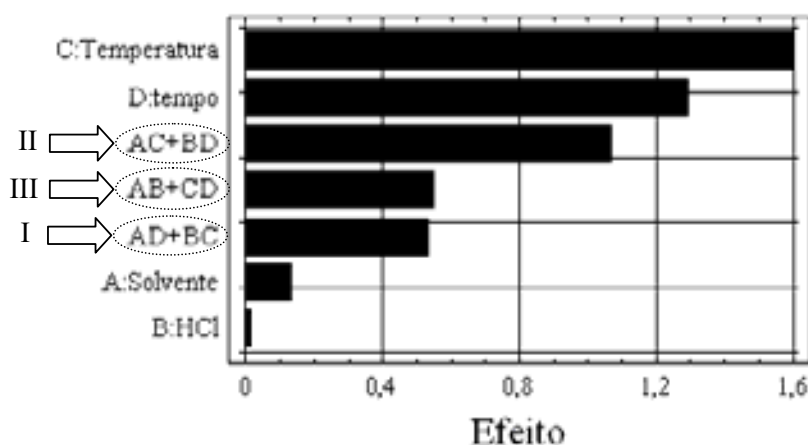


Figura 5.10 – Representação do efeito das variáveis isoladas e confundidas para a massa do resíduo no final da extração.

Face aos resultados obtidos nesse planejamento, optou-se por fixar as variáveis “volume de ácido” e “temperatura”, e considerar como variáveis independentes para o planejamento Doehlert, o “volume de solvente” e o “tempo”, que demonstraram efeito mais significativo no processo de extração.

5.3.2 - Doehlert

Nesse item a discussão dos resultados restringir-se-á à massa do óleo recuperado (variável de resposta), por ser esta o objetivo maior do estudo. A Tabela 5.4 apresenta os valores que foram utilizados como dados de entrada no programa Statgraphics Plus v.3.0, para obtenção do modelo da regressão não linear expresso pela Equação 29.

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot Tempo + b_2 \cdot Solvente + b_{11} \cdot (Tempo)^2 + b_{22} \cdot (Solvente)^2 + b_{12} \cdot Tempo \cdot Solvente \quad (29)$$

Tabela 5.4 – Matriz Doehlert com valores codificados, experimentais e respostas.

Nº Exper.	Valores Codificados		Valores Experimentais		Variável Resposta (Y _i)
	Tempo (X ₁)	Solvente (X ₂)	Tempo (h)	Solvente (mL)	Massa de óleo* (g)
1	0	0	0,75	400	13,9952
2	0	0	0,75	400	14,6116
3	0	0	0,75	400	13,9533
4	1	0	1,25	400	13,2297
5	0,5	-0,816	1	300	14,6201
6	0,5	0,816	1	500	14,8751
7	-1	0	0,25	400	13,9533
8	-0,5	0,816	0,5	500	14,6116
9	-0,5	-0,816	0,5	300	13,5504

*Valor obtido no final de cada ensaio.

Pela análise estatística dos resultados experimentais da matriz Doehlert, os coeficientes do modelo quadrático de superfície de resposta foram estimados em função das variáveis normalizadas para a resposta da massa de óleo obtida no processo de extração (Y_i) representada pelo modelo da Equação 30.

$$Y_i = 14,1867 - 0,019 \cdot X_1 + 0,403248 \cdot X_2 - 0,5952 \cdot (X_1)^2 + 0,565288 \cdot (X_2)^2 - 0,493995 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (30)$$

O ajuste da equação modelo (Equação 30) foi estimado após 3 interações, de acordo com os resultados apontados pelo programa Statgraphics Plus v.3.0.

Os intervalos de confiança para os parâmetros b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} e b_{12} , do modelo quadrático estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Intervalo de confiança dos parâmetros do modelo quadrático (Equação 29).

Parâmetros	Estimativa	Erro Padrão	Intervalo de confiança (95%)	
			Inferior	Superior
b_0	14,1867	0,329437	13,1383	15,2351
b_1	-0,019	0,329437	-1,06742	1,02942
b_2	0,403248	0,349633	-0,709443	1,51594
b_{11}	-0,5952	0,520886	-2,25289	1,06249
b_{22}	0,565288	0,58671	-1,30189	2,43246
b_{12}	-0,493995	0,699267	-2,71938	1,73139

O desvio padrão dos resíduos foi de 0,570602. Este valor pode ser utilizado para construir limites de predição para novas observações. O erro absoluto médio foi de 0,322956 que representa o erro médio dos resíduos.

O programa Statgraphics Plus v.3.0 utiliza o teste estatístico de Durbin-Watson (DW), o qual indica se há presença de alguma correlação significativa entre os dados. O valor de DW foi de 1,80738, sugerindo que, provavelmente, não houve nenhuma autocorrelação séria nos resíduos, uma vez que o valor de DW foi maior do que 1,4.

A Figura 5.11 representa a superfície de resposta correspondente ao modelo quadrático (Equação 30), gerada pelo software Statistica v.6.0.

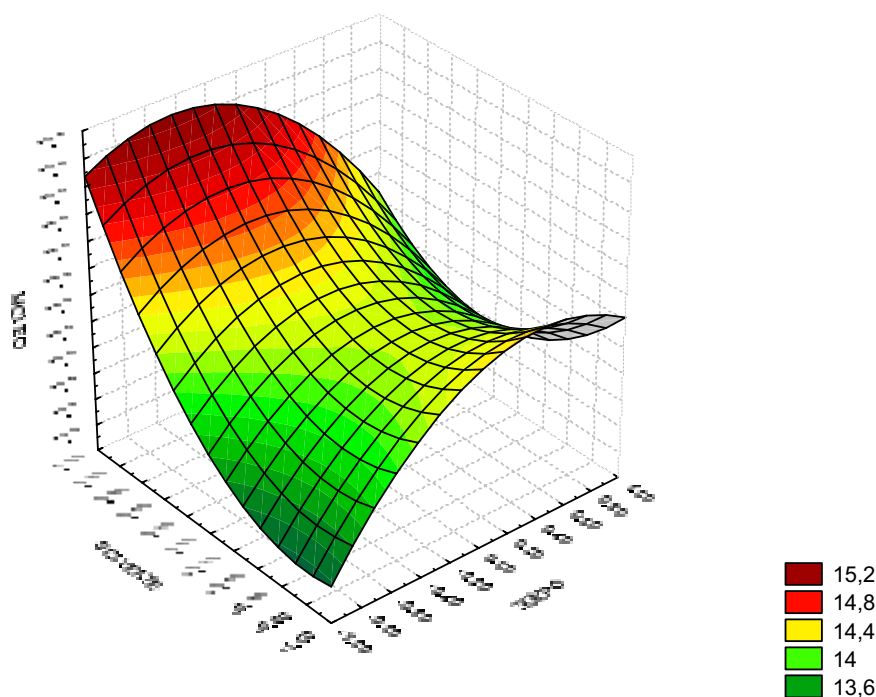


Figura 5.11 – Superfície de resposta gerada a partir do modelo quadrático.

Nesta figura, nota-se que a menor quantidade de óleo recuperado ocorre nos pontos de mínimo das variáveis independentes “tempo” e “volume de solvente”, as quais fazem alusão aos respectivos valores codificados, -1 e -0,816, do planejamento experimental. Para a melhor recuperação do óleo verifica-se que esta incide nas condições experimentais de “volume de solvente” máximo (de valor codificado +0,816) e região próxima do ponto central da variável “tempo”, demonstrando que pode-se operar com tempo inferior à condição máxima estimada pelo planejamento experimental (de valor codificado +1).

Os valores estatísticos foram estimados em intervalos de confiança de 95% e avaliados através da análise de significância e de correlação conforme o modelo quadrático expresso pela Equação 30.

O coeficiente de determinação (R^2) foi de 60,6% indicando a variabilidade da massa de óleo obtida no processo de extração. Isso implica dizer que o modelo ajustado não se mostrou satisfatório ao processo. Uma das razões para tal resultado está diretamente relacionada à complexidade do material estudado, que por ser bastante heterogêneo, contribui com pesagens não uniformes, mesmo tendo-se adotado critérios específicos no procedimento experimental, para minimizar tal característica, assim como as situações que incrementassem o erro experimental. Outro fator diz respeito ao número de ensaios, que mediante o universo estimado, pode não ter sido suficientemente representativo, para comprovação dos resultados alcançados.

5.4 - Eficiência do processo de extração no extrator

Para o cálculo da eficiência do processo foram considerados os resultados obtidos pelos experimentos tanto do planejamento fatorial fracionado quanto do Doehlert.

O cálculo foi realizado através da Equação (31).

$$\% \eta = \frac{m_{\text{total de óleo recuperado}}}{(m_{\text{borra bruta}} \cdot f_{\text{óleo}})} \cdot 100 \quad (31)$$

em que:

$m_{\text{total de óleo recuperado}}$ é a massa de óleo obtida em cada batelada no final do processo;

$m_{\text{borra bruta}}$ é a massa da borra oleosa pesada para realização do ensaio;

$f_{\text{óleo}}$ é a fração de óleo determinada pelo balanço de massa (Equação 17) no item 4.2.1.4.

Para o total de quinze ensaios a média da eficiência do processo foi de aproximadamente 70%, conforme demonstrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Eficiência do processo de extração obtida através dos experimentos.

Tipo Plan. Experimental	Nº Exp.	T (°C)	V_{HCl} (mL)	V_{Solvente} (mL)	Tempo (h)	M_{borra} (g)	M_{total} óleo (g)	η	%η
Doehlert	2	50	3,2	500	0,5	54,6186	13,2783	0,6716	67,2
Doehlert	P.C.1	50	3,2	400	0,75	54,5830	13,9952	0,7083	70,8
Doehlert	P.C.2	50	3,2	400	0,75	53,6583	14,6116	0,7522	75,2
Doehlert	3	50	3,2	400	0,25	54,7173	13,9511	0,7043	70,4
Doehlert	4	50	3,2	300	1	54,1151	14,6201	0,7463	74,6
Doehlert	P.C.3	50	3,2	400	0,75	54,5635	13,9533	0,7064	70,6
Doehlert	5	50	3,2	400	1,25	54,5798	13,2297	0,6696	67,0
Doehlert*	1	50	3,2	500	1	54,4940	14,8751	0,7541	75,4
Doehlert*	10	50	3,2	300	0,5	54,4077	13,5504	0,6880	68,8
Fat. fracionado	3	50	0,8	500	0,5	54,4950	13,9208	0,7057	70,6
Fat. fracionado	7	30	0,8	500	1	54,5665	13,9203	0,7047	70,5
Fat. fracionado	4	50	0,8	300	1	54,5798	11,1261	0,5631	56,3
Fat. fracionado	6	30	3,2	300	1	54,1979	12,3429	0,6291	62,9
Fat. fracionado	5	30	0,8	500	0,5	54,5017	13,5807	0,6883	68,8
Fat. fracionado	8	30	0,8	300	0,5	54,6686	13,4395	0,6791	67,9

*Dados considerados do planejamento fatorial fracionado; P.C.: Ponto Central.

5.5 - Considerações dos resultados do planejamento experimental

Face aos resultados obtidos nos ensaios dos planejamentos, apresentados no Apêndice D, (fatorial fracionado e Doehlert) e estudo estatístico, fez-se uma análise do conjunto de todos os ensaios realizados considerando cada batelada como se fosse um experimento. Para tanto, apenas a massa de óleo obtida na extração, o volume de solvente e o tempo foram acumulados a cada batelada. Essa análise foi realizada para visualizar, graficamente, o comportamento dos pontos. A Figura 5.12 ilustra a distribuição pontual para cada condição experimental planejada.

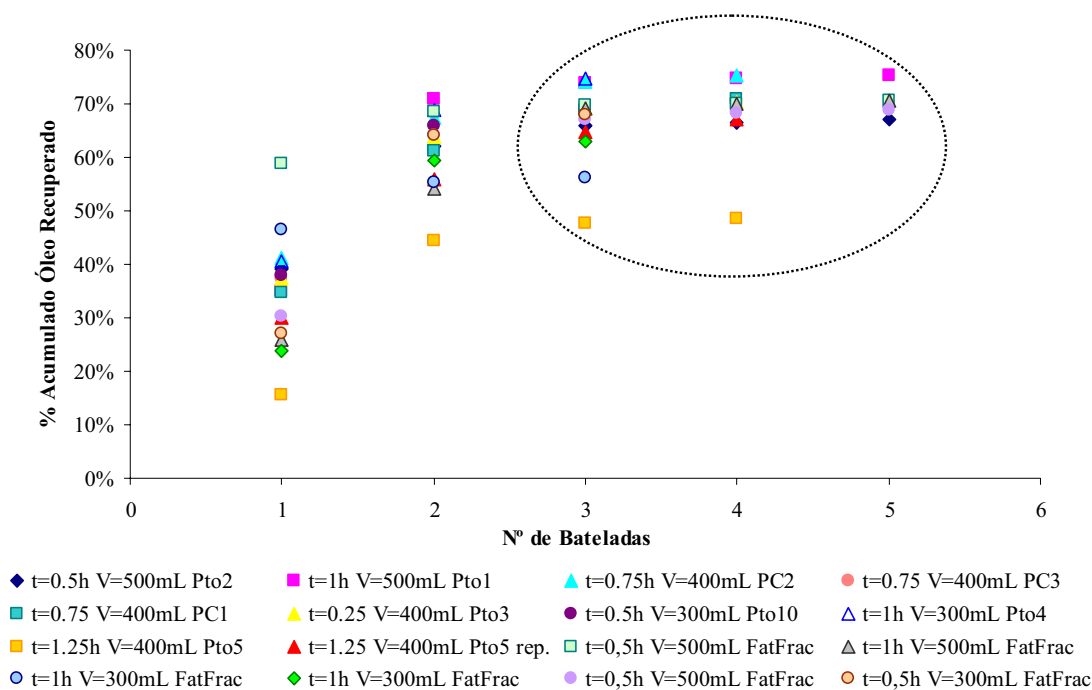


Figura 5.12 – Representação do percentual acumulado de óleo recuperado por batelada em todos os ensaios.

Pela figura percebe-se que os pontos destacados referem-se a uma região assintótica, confirmando a interpretação estatística e, ao mesmo tempo, justificando o valor baixo do coeficiente de determinação (R^2) apresentado no item 5.3.2.

5.6 - Aplicação da rede neural artificial (RNA)

Os resultados da RNA foram gerados a partir dos dados de alimentação da rede (entrada) condizentes às variáveis independentes (tempo, temperatura, volume de solvente e de ácido). Os dados de entrada constituem um universo de 64 resultados experimentais (oriundos de todos os ensaios realizados no planejamento experimental), dos quais uma parte foi selecionada para o treinamento (aprendizado) e outra para o teste da rede neural. Sendo tomados 48 resultados para os dados do aprendizado e 16 para o teste. A variável de saída (resposta) foi representada para geração do modelo em termos de fração acumulada de óleo recuperado.

5.6.1 - Análise do teste de consistência gerado pela RNA

Com o propósito de verificar a consistência dos resultados gerados pela RNA para a variável de saída, foram construídos gráficos a partir dos valores calculados, apresentados em função dos resultados obtidos nos experimentos, para confrontar com os dados selecionados do treinamento e teste, variando-se o número de neurônios na camada oculta. Com efeito, essa comparação entre os valores calculados e experimentais, permite obter, através do ajuste linear, o fator de correlação para cada modelagem.

A Tabela 5.7 apresenta o número de neurônios, o número de parâmetros e a correlação linear dos dados do treinamento e teste para cada conformação da RNA gerada. Verifica-se que a partir de 4 neurônios na camada oculta, os coeficientes de determinação (R^2) indicaram uma sensível melhora no ajuste dos dados calculados e experimentais, exceto para 5 e 7 neurônios, que não corresponderam de forma satisfatória para os valores do teste.

Tabela 5.7 – Dados obtidos em cada configuração testada na RNA com 10000 apresentações.

Nº Neurônios	Nº Parâmetros		Coeficiente de determinação (R^2)	
	Camada oculta	Camada saída	Treinamento	Teste
2	10	3	0,863	0,847
4	20	5	0,908	0,884
5	25	6	0,945	0,754
6	30	7	0,933	0,862
7	35	8	0,934	0,776
8	40	9	0,925	0,880

Para melhor visualizar a correlação dos dados, foram elaborados diagramas de dispersão para comparação dos valores calculados e valores experimentais gerados pela RNA, considerando os seguintes números de neurônios na camada oculta 2, 4 e 6.

A Figura 5.13 mostra que para o número de apenas 2 neurônios na camada oculta, a dispersão dos valores amostrados foi bastante significativa ($R^2 = 0.809$), demonstrando que 2 neurônios é um número baixo para representar o conjunto de dados do sistema. No diagrama de dispersão para 4 neurônios (ilustrado pela Figura 5.14), verifica-se que os dados se mostraram menos dispersos ($R^2 = 0.866$), comparados ao teste com 2 neurônios. O mesmo se constata na Figura 5.15 (com 6 neurônios na camada oculta), que praticamente não apresenta diferença frente aos valores de 4 neurônios ($R^2 = 0.868$), revelando que para as duas configurações neurais (de 4 e 6 neurônios na camada oculta), os valores experimentais aproximaram-se dos valores calculados.

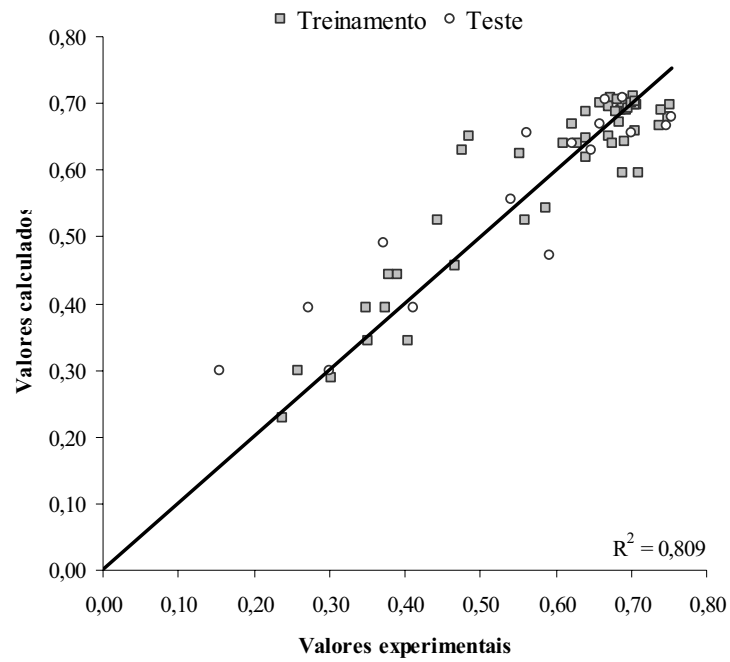


Figura 5.13 – Diagrama de dispersão dos valores experimentais e calculados da fração acumulada de óleo recuperado para 2 neurônios.

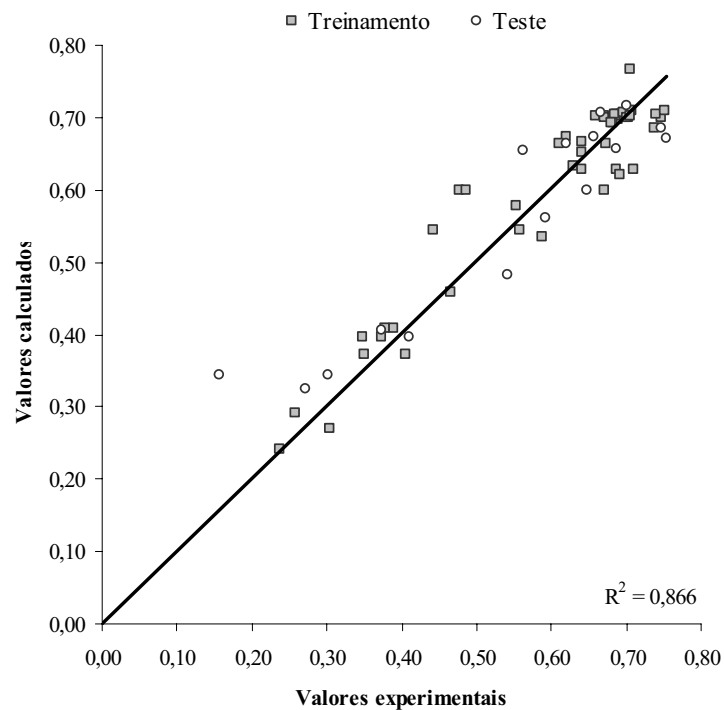


Figura 5.14 – Diagrama de dispersão dos valores experimentais e calculados da fração acumulada de óleo recuperado para 4 neurônios.

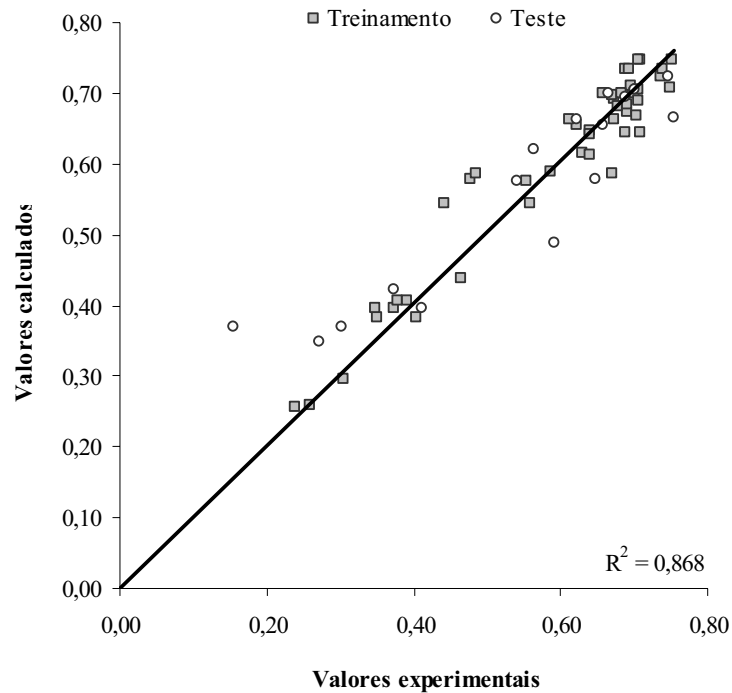


Figura 5.15 – Diagrama de dispersão dos valores experimentais e calculados da fração acumulada de óleo recuperado para 6 neurônios.

Com o objetivo de evidenciar melhor a dispersão dos dados, foram construídos os gráficos de resíduos a partir dos desvios obtidos entre os valores experimentais e os valores calculados, em função dos resultados experimentais, para o universo dos dados experimentais que alimentaram a RNA.

As Figuras 5.16 e 5.17 representam o desvio para os neurônios da camada oculta 4 e 6, respectivamente. Através destas figuras observam-se desvios de $\pm 10\%$ (6 neurônios) e $+8\%$ e -12% (4 neurônios) com relação ao eixo central (coordenada x). Isto implica dizer, que o modelo da RNA é plausível para o comportamento dos dados que alimentaram a rede.

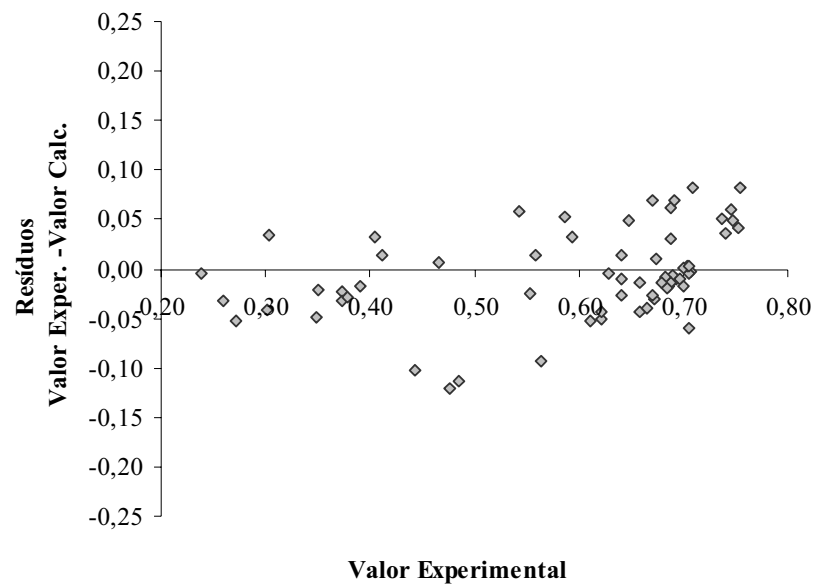


Figura 5.16 – Representação dos resíduos (valores experimentais e calculados em função dos resultados experimentais) para o universo de dados do treinamento e teste da RNA gerada com 4 neurônios.

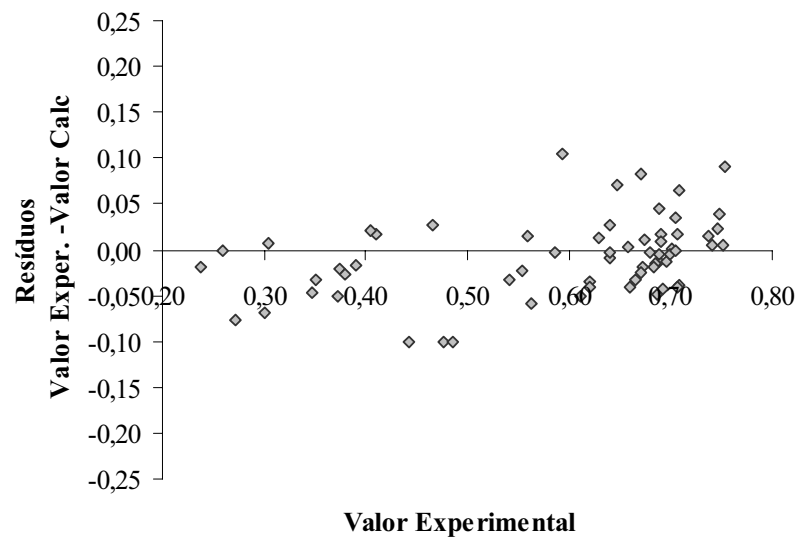


Figura 5.17 – Representação dos resíduos (valores experimentais e calculados em função dos resultados experimentais) para o universo de dados do treinamento e teste da RNA gerada com 6 neurônios.

A Figura 5.18 ainda evidencia que do total de apresentações (10000) adotadas para geração da RNA, verificou-se que com 2150 apresentações, tem-se um número suficiente para representar o sistema no domínio estudado.

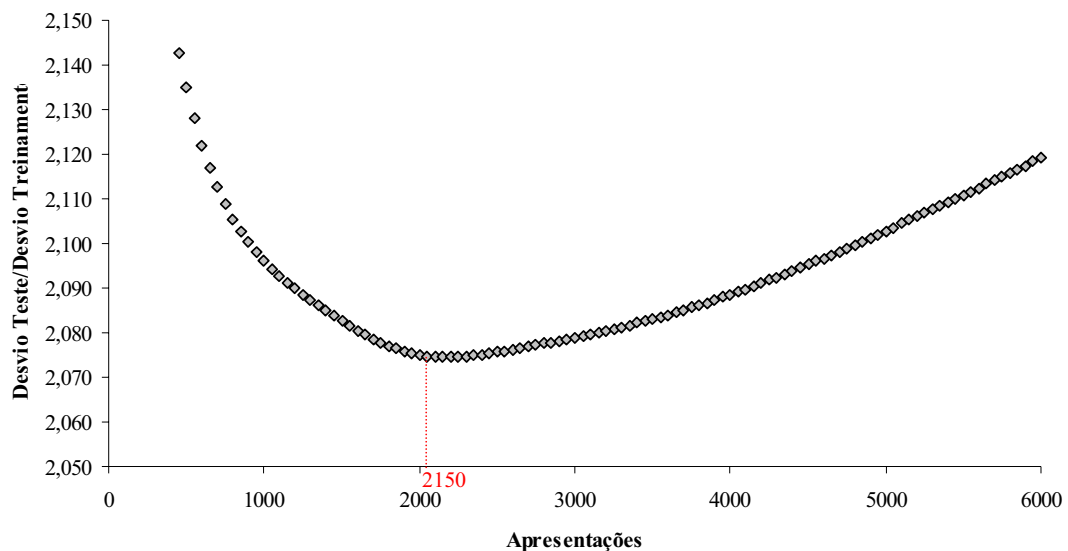


Figura 5.18 – Análise dos Desvios do Teste e Treinamento com 4 Neurônios.

Dessa forma, testou-se novamente a consistência dos resultados gerados pela RNA para a variável de saída, com 2150 apresentações. A dispersão dos dados é apresentada pela Figura 5.19, a partir dos valores calculados em função dos resultados obtidos nos experimentos, para confrontar com os dados selecionados do treinamento e teste, considerando o novo número de interações e 4 neurônios na camada oculta. Os coeficientes de determinação para as 2150 interações foram 0,875 (treinamento), 0,891 (teste) e 0,807 para o total de 64 resultados obtidos experimentalmente, indicando que os pontos se mostraram um pouco mais dispersos. Apesar de ter sido mais baixo que o obtido anteriormente, ainda é considerado um bom coeficiente de correlação, tendo-se em vista a complexidade do sistema.

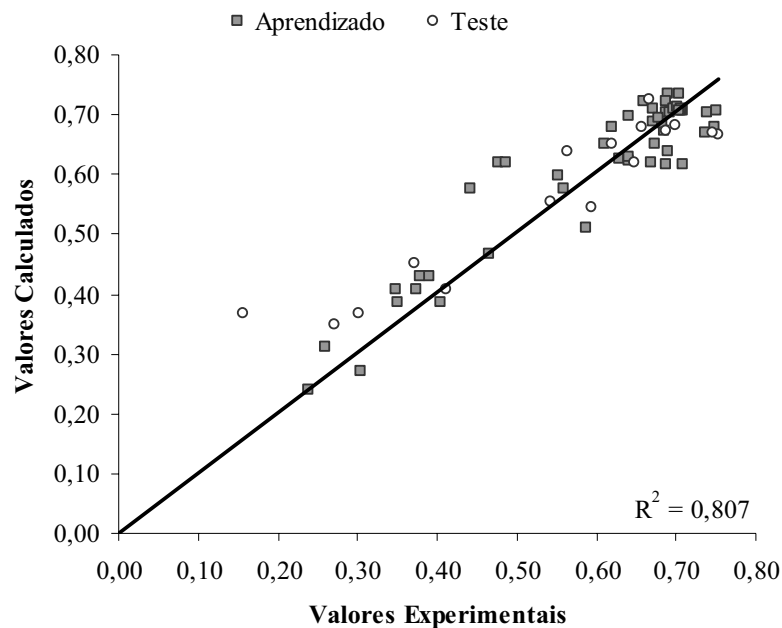


Figura 5.19 – Diagrama de dispersão dos valores experimentais e calculados da fração acumulada de óleo recuperado para 4 neurônios com 2150 apresentações.

A análise do teste de consistência da RNA por meio dos ajustes lineares dos valores calculados e experimentais em função dos dados experimentais, respondem de modo satisfatório quando há alguma “incoerência” na sua conformação, mas isto não quer dizer que quando for simulada representará satisfatoriamente o universo estudado.

Particularmente, para estudos com poucos dados experimentais, o uso de muitos neurônios na camada oculta diminui a flexibilidade da rede, gerando um modelo que superestima o sistema, tornando-o inadequado. Isso acontece devido ao número muito alto de parâmetros (pesos) que podem acarretar em valores muito aproximados do número de variáveis, correspondentes aos dados de entrada da RNA. Quando se precisa de uma resposta rápida, o uso de muitos neurônios também pode não ser adequado, pois o aumento do número de neurônios aumenta também o número de parâmetros da RNA e, conseqüentemente, a quantidade de cálculos que o programa de simulação será submetido e o tempo de resposta, explica Mota (2005).

5.6.2 - Comprovação dos resultados calculados pela RNA

Para validar os resultados treinados pela RNA, com a configuração de 4 neurônios na camada oculta e os resultados experimentais, foram construídos gráficos (Figuras 5.20 a 5.22) da variável de saída (% óleo recuperado) gerados pela RNA em função do número de bateladas.

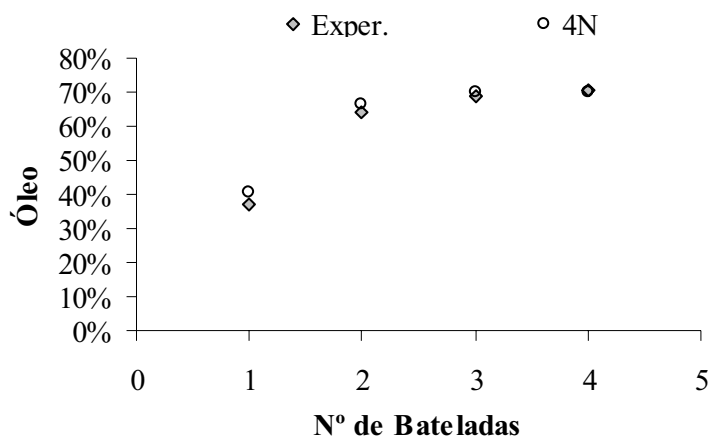


Figura 5.20 – Comparação dos resultados experimentais com os calculados pela RNA para 4N (Doehlert ponto 3). Desvio padrão médio: 0,01 (4N).

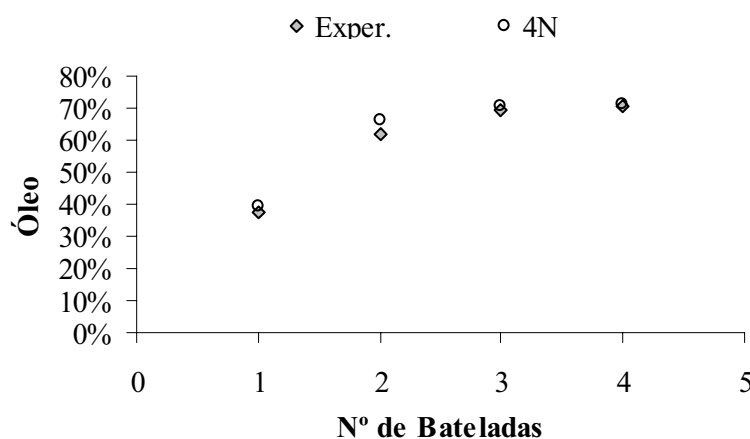


Figura 5.21 – Comparação dos resultados experimentais com os calculados pela RNA para 4N (Doehlert ponto central 3). Desvio padrão médio: 0,01 (4N).

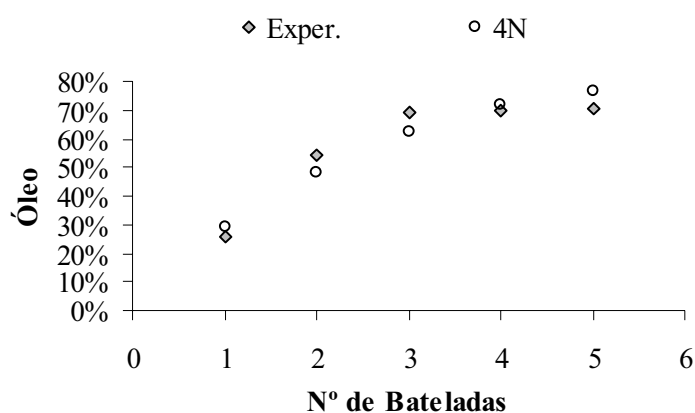


Figura 5.22 – Comparação dos resultados experimentais com os calculados pela RNA para 4N (Fatorial fracionado ponto 7). Desvio padrão médio: 0,03 (4N).

Nota-se que para todos os gráficos exemplificados, o desvio padrão médio para o número de 4 neurônios foi praticamente constante para esses ensaios, exceção apenas para o da Figura 5.22, que mostrou uma sensível dispersão frente às demais figuras. Mesmo assim, os resultados dos desvios não foram significativos, verificando-se que o comportamento com 4 neurônios se aproxima mais dos resultados obtidos experimentalmente comparado com outras configurações.

A Tabela 5.8 mostra os parâmetros (pesos) da camada oculta e a Tabela 5.9 os parâmetros (pesos) da camada de saída ambos obtidos pelo modelo da RNA escolhida a partir de 4 neurônios e 10000 apresentações (interações).

Tabela 5.8 – Parâmetros da camada oculta gerados pela RNA para cada variável de entrada.

	Nº neurônios	1º	2º	3º	4º
1	Volume de solvente	-2,76	6,09	-0,881	30,7
2	Volume de HCl	-7,40	-1,12	-1,47	2,43
3	Temperatura	3,70	9,42	-14,7	0,362
4	Tempo	6,20	3,97	12,6	-2,26
	<i>bias</i>	0,409	0,0406	0,437	0,931

Tabela 5.9 – Parâmetros da camada de saída gerados pela RNA para cada variável de saída.

	Nº neurônios	1º	2º	3º	4º	<i>bias</i>
	<i>fóleo recuperado</i>	-1,24	5,34	-2,45	-4,14	0,213

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

- A pesquisa realizada com a borra de petróleo utilizando o processo de extração mostrou-se viável tecnicamente, não somente pelo fato de possibilitar a recuperação do óleo presente na borra, mas por reduzir significativamente o volume final a ser tratado ou disposto no meio ambiente de forma ambientalmente segura, com isso reduzir-se o risco de acidentes ambientais durante o transporte para queima em incineradores ou outras indústrias, que aproveitam o resíduo como combustível ou como parte da matéria-prima;
- Através da análise de poder calorífico, verificou-se que o óleo tem potencial como combustível, possibilitando sua aplicação em outros processos térmicos;
- As análises de PAH e TPH indicaram a presença predominante, em todas as amostras analisadas, de naftaleno, antraceno e fenantreno, compostos de alta toxicidade ao homem e ao meio ambiente, sendo o tratamento e disposição no solo não é recomendados;
- Mesma observação deve ser considerada para os resultados obtidos com relação aos metais pesados, atentando-se para a necessidade de ensaios de lixiviação, no caso do aproveitamento do resíduo para fabricação de material refratário ou encapsulamento e solidificação;
- A aplicação da RNA foi imprescindível para constatação do modelo que melhor representasse o processo estudado, levando-se em consideração a complexidade do material;
- O coeficiente de determinação (0,875) obtido pela modelagem da RNA evidenciou que o processo estudado se ajustou melhor ao modelo de combinação linear;
- O processo de extração apresentou eficiência média de aproximadamente 70% a partir dos ensaios realizados nos planejamentos fatorial fracionado e Doehlert, demonstrando que o volume de aproximadamente 400 mL de solvente distribuído em 4 bateladas e o tempo de 45min/batelada são suficientes para obtenção do óleo no processo de extração, sendo estes valores observados experimentalmente;
- Ressalta-se que a temperatura operacional (50°C) utilizada é muito baixa frente a outras técnicas adotadas para obtenção do óleo e minimização do volume final do resíduo. Implicando em benefício econômico e ecológico, uma vez que a energia dispensada nessas condições também é baixa comparada a outras técnicas que utilizam temperatura mínima de 400°C.

Dentre as tecnologias desenvolvidas até hoje, a promissora para o tratamento do resíduo estudado é o processo de extração por solvente para recuperação do óleo presente na borra.

Tendo em vista a presença de compostos de alta toxicidade e concentrações elevadas de alguns metais pesados que se volatilizam em elevadas temperaturas, sugere-se o encapsulamento do resíduo seco (extrato) resultante da etapa de extração para posterior solidificação e aplicação em materiais utilizados na construção civil (vigas, barreiras de contenção, viadutos, meio-fios, lajes, blocos, colunas de concreto e muros de arrimo). Contudo, testes de lixiviação e solubilização se fazem necessário para garantir que esses compostos não venham causar danos ao homem e ao meio ambiente conferindo, assim, maior segurança.

Capítulo 7
Referências Bibliográficas

7. Referências bibliográficas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Coletânea de Resíduos sólidos**: NBR's 10004, 10005, 10006 e 10007. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **Produtos de petróleo - Determinação do Teor de Cinzas**: NBR 9842. Rio de Janeiro, 2001.

AIRES, J. R. *LTC no manejo de borras de petróleo*. 2002. 125f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental). Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ALVES, M. R. F. V. *Reciclagem de borra oleosa: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe*. 2003. 191f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Núcleo de Estudos do Semi-árido da Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

ANP – Agência Nacional de Petróleo. **Grau API**. Glossário. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/glossario/index.asp?strAlpha=G>>. Acesso em: 1º Mar. 2007.

_____. **Legislação Federal, Portarias ANP 80, 30 de Abril de 1999**. Disponível em: <[http://200.179.25.133/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/1999/mai/p/anp%2080%20%201999.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://200.179.25.133/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/1999/mai/p/anp%2080%20%201999.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>. Acesso em: 25 mar. 2007.

ARIDE, S. *Uso do resíduo oleoso das atividades de extração de petróleo em manutenção de estradas: um enfoque econômico e ambiental*. 2003. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Centro tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

ASTM - American Society For Testing & Materials. *ASTM E 203: Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration*. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.01. United States, 2001.

_____. *ASTM D 92: Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup*. Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01. United States, 1997.

_____. *ASTM D 240: Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*. Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01. United States, 1999.

ATSDR – Agency for toxic substances and disease registry. *TPH – Total Petroleum Hydrocarbons*. 1999. Disponível em: < <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123-c3.pdf>>. Acesso em: 23 ago. 2005.

_____. *PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. 1995. Disponível em: < <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>>. Acesso em: 23 ago. 2005.

BARRETT, M. L. The oil waste history of Smackover field, Arkansas. *Environmental Geosciences*. v. 8, n. 4, p. 231-241, 2001.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. ***Como fazer experimentos: pesquisa de desenvolvimento na ciência e na indústria***. Campinas: Editora da Unicamp, 2001, Capítulo 4, pág. 149.

BP statistical Review of World Energy 2006. *Quantifying energy. Oil*. Disponível em: < <http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=9010943&contentId=7021566>>. Acesso em: 12 nov 2006.

CARMO, A. R. *Análise da viabilidade do co-processamento de solos contaminados por borra oleosa em fornos de cliquer Portland*. 2003. 48f. Monografia (Mineralogia e Geotectônica). Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CEPETRO. *O que é petróleo*. Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html>. Acesso em: 10 mar. 2006.

CETESB. *Acidentes ambientais – CETESB. Riscos ao fogo*. 1985. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/RISCO_HELP.htm>. Acesso em: 21 ago. 2006.

CONCAWE. *Oil refineries waste survey - disposal methods, quantities and costs*. v.1, n. 5, 1989.

_____. *Oil refinery waste disposal methods, quantities and cost 1993 survey*. V.1, n. 31, 1995.

COSTA, A. de F. *Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH):1-hidroxipireno urinário*. 2001. 98f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro.

ELETROSUL. Gestor Digital de Informações. *Setor elétrico. Refinaria de Manginhos se prepara para a nova aposta. Valor econômico*. Disponível em: <http://www.eletrosul.gov.br/gdi/gdi/cl_pesquisa.php?pg=cl_abre&cd=lkgdcZ5.%5BRel>. Acesso em: 30 nov. 2006.

ESSENCIS. *Co-processamento*. Disponível em: <http://www.essencis.com.br/serv_co.asp>. Acesso em: 08 jan 2007.

FASANELLA, C. C. *Produção de biosurfactantes em quatro linhagens fúngicas com potencial para futuro processo de biorremediação em derramamentos de petróleo provenientes de refinarias*. 2005, 59f. Monografia (Bacharel em Ciências Biológicas). Centro Universitário da Fundação de Ensino Octávio Bastos, São João da Boa Vista (SP).

FICARIS, M. *Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raio-x por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)*. 2004, 142f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Civil na Área de Concentração de Recursos Hídricos) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Programa de pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FLOHR, L.; BRENTANO, D. M.; PINTO-CARVALHO, C. R. S. de.; MACHADO, V. G.; MATIAS, G. M. Classificação de resíduos sólidos industriais com base em testes ecotoxicológicos utilizando *Daphnia magna*: uma alternativa. *Biotemas*, v. 18 (2), n.7-18, 2005. Disponível em: <<http://www.biotemas.ufsc.br/pdf/volume182/p7a18.pdf>> . Acesso em: 13 mar. 2006.

FRIEDRICH, L. A. *Avaliação da tensão interfacial dinâmica em revestimentos epóxi do tipo DGEBA modificada com agentes de cura à base de amina*. 2006. 88f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador.

FUNDACIÓN POLAR. **Últimas Notícias. El mundo de la química. Capítulo X. Petróleo: Química e indústria.** Fascículo 32. Disponível em: <www.fpolar.org.ve/quimica/fasciculo32.pdf>. Acesso em: 1º mar 2007.

FURLAN, L. T.; MERCANTI, J. A. *Co-processamento de resíduos na indústria de cimento*. 2004. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/noticias/fimai/palestra5.pdf>. Acesso em: 1º jul 2005.

GALVÃO, E. L. *Extração do óleo essencial de *Cytopogon winterianus* J. com CO₂ pressurizado*. 2004. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GEOCITIES. *Aterro industriais*. Disponível em: <<http://www.geocities.com/reciclagem2000/aterros.htm>>. Acesso em: 08 jan. 2007.

GRILLO, N. L. *Uma avaliação ambiental de alguns processos industriais nos municípios de Paulínia, Americana, Limeira e Piracicaba*. 2003. 233f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos). Faculdade de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

INFORMATIVO CRQ-IV. *A biorremediação através do uso de biopilhas*. Ed. Setembro/outubro. 2000. Disponível em: < http://www.crqiv.org.br/informativo/outubro_2000/pagina05.html >. Acesso em: 08 jan 2007.

INFORME PUBLICITÁRIO. *De volta para o futuro. Petrobras*. 24 out. 2002. Disponível em:< http://super.abril.com.br/pordentrodatecnologia/docs/info2002_10.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2007.

IPIECA - International Petroleum Industry Environmental Conservation Association. *Guia de Planificacion para Contingencias de Derrames de Hidrocarburos en el Agua*. Repertorio de Informes. Volume Dos. 1991.

IPIRANGA. *Empresas Petróleo Ipiranga. Refinarias*. Disponível em: < http://www.ipiranga.com.br/petroleo/refinaria/conteudo_meio_ambiente.htm>. Acesso em: 22 dez. 2006.

KRAEMER, M. E. P. *Resíduos industriais e a questão ambiental*. São Paulo. 03 out. 2006. Disponível em: <<http://br.monografias.com/trabalhos/residuos-industriais/residuos-industriais.shtml>>. Acesso em: 13 mar. 2006.

KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, 1998.

MARINGOLO, V. *Clínquer co-processado: produtos de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento*. 2001. 174p. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia). Instituto Geociências, Programa de Pós-graduação em Mineralogia e Petrologia, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MANSUROV, Z. A.; ONGARBAEV, E. K.; TULEUTAEV, B. K. Contamination of soil by crude oil and drilling muds. Use of wastes by production of road construction materials. *Chemistry and Technology of fuels and oils, Ecology*, UDC 622.276:665.63, v. 37, n. 6, 2001.

MENEZES, A.A.; GERLACH, J.L.; MENEZES, M.A. Estágio atual da incineração no Brasil. In: VII Seminário Nacional de Resíduos Sólidos e Limpeza Pública. 2000. Curitiba. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<http://www.luftech.com.br/arquivos/art07.htm>>. Acesso em: 08 jan. 2007.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Resolução do CONAMA n. 264. **Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos**. Data da legislação: 26/08/1999 - Publicação DOU: 20/03/2000. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26400.html>>. Acesso em: 08 jan. 2007.

MOTA, A. L. N. *Desenvolvimento de um reator de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo*. 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MORAIS, E. B.de. *Biodegradação de resíduos oleosos provenientes de refinaria de petróleo através do sistema de biopilhas*. 2005. 73f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada). Instituto Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

MORELLI, I. S.; VECCHIOLI, G. I.; DEL PANNON, M. T.; GARRÉ, M. I.; COSTANZA, O. R.; PAINCEIRA, M. T. Assessment of the toxic potencial of hydrocarbon containing sludges. *Environmental Pollution*, v. 89, n. 2, p. 131-135, 1995.

NASCIMENTO, A. R. do. *Avaliação do desempenho do método de determinação de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) em areia por detecção no infravermelho*. 2003. 108f. Dissertação (Mestrado em Metrologia para Qualidade Industrial). Centro Técnico Científico, Programa de Pós-graduação em Metrologia para Qualidade Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, S. H. *Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros*. 2002. 170f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil).

Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, M. L. *Caracterização e pirólise dos resíduos da Bacia de Campos: análise dos resíduos da P-40*. 2006a. 193f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Centro de Tecnologia, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Área de Concentração: Química Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, J. A. *Otimização ambiental de um sistema de produção de petróleo baseada em critérios de produção mais limpa: Estudo de caso*. 2006b. 222f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental: Gerenciamento em Tecnologias Ambientais nos Processos Produtivos). Departamento de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia, Salvador.

PEREIRA Jr., N.; SORIANO, A. U. Oily sludge biotreatment. In: 9th Annual International Petroleum Environmental Conference. 22-25 Outubro, 2002, Albuquerque, Novo México. **Conferência**. Disponível em: < http://ipecc.utulsa.edu/Conf2002/soriano_pereira_24.pdf >. Acesso em: 12 jun 2005.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e seus derivados nitrados (NHPA's): uma revisão metodológica. *Química nova*, v. 23, n. 6, p.765-773, 2000. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n6/3533.pdf> >. Acesso em: 30 mar 2007.

PEREIRA, R. G.; CINELLI, L. R.; ROMEIRO, G. A.; VIEIRA, G. E. G.; COSTA, C. C. Tecnologia de conversão à baixa temperatura aplicada a resíduo industrial e caracterização do óleo obtido. UNICAMP. Disponível em: <<http://paginas.agr.unicamp.br/energia/agre2002/pdf/0132.pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2006.

PETROBRAS. *Meio ambiente*. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/portal/meio_ambiente.htm>. Acesso em: 9 ago. 2005.

_____. *Documentos*. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/propaganda/portugues/revistas/docs/superdezembro2004.pdf_resultadoadicional>. Acesso em: 13 mar. 2006 (a).

_____. *Refinarias Petrobras. Capacidade e utilização de refinarias*. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/index.asp>>. Acesso em: 17 nov. 2006 (b).

_____. *Plataformas: nomes dos campos*. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/Petrobras/portugues/plataforma/images/MapaCampos.htm>>. Acesso em: 17 nov. 2006 (c).

_____. *Bacia de Campos*. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>>. Acesso em: 8 mar. 2006 (e).

PIRES, P. J. M., *Desenvolvimento de um sistema de dessorção térmica in situ para remediação de materiais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo*. 2004. 189f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

REFINERÍA BALBOA. *Proyecto. Balboa. Refinería del siglo XXI. Selección de los crudos a procesar*. Disponível em: < <http://www.grupoag.es/refineriabalboa/proyecto/balboa.php>>. Acesso em: 2 Mar. 2007.

REZENDE, C. I. de O. *Influência da aplicação do lodo de esgoto (biossólido) sobre a concentração e o estoque de nutrientes na biomassa do sub-bosque, na serapilheira e no solo de um talhão de E.grandis*. 2005. 81f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistema) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

ROHDEN, H. B. *Combustíveis fósseis e a atmosfera*. 2005. Disponível em: <
<http://preserveomundo.conhecimentosgerais.com.br/preserve-a-atmosfera/combustiveis-fosseis-e-a-atmosfera.html>>. Acesso em: 9 ago. 2005.

SABATÉ, J.; VIÑAS, M.; SOLANAS, A. M. *Laboratory-scale bioremediation experiments on hydrocarbon-contaminated soils. International biodeterioration & biodegradation*. v. 54, 19-25p., 2004.

SANEAMENTO AMBIENTAL – n. 54. Nov/dez de 1998. 16-24 p. IV Simpósio Nacional de Gerenciamento Ambiental na indústria, promovido por Saneamento Ambiental em agosto de 1998.

SANTI, A. M. *Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de cliquer: investigação no maior pólo produtor de cimento do país, região metropolitana de Belo Horizonte, MG, sobre os riscos ambientais e propostas para a segurança química*. 2003. 249p. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos). Faculdade de Engenharia Mecânica, Comissão de Pós-graduação em Engenharia Mecânica Planejamento de Sistemas Energéticos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. *Cerâmica*. São Paulo, v. 48, n. 307, 115-120p., 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S036669132002000300002&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 07 fev. 2006. doi: 10.1590/S0366-69132002000300002..

SCHMIDT, H.; KAMINSKY, W. Pyrolysis of oil sludge in a fluidised bed reactor. *Chemosphere*, v. 45, 285-290p, 2001.

SHIE, J.L.; LIN, J.P.; CAN, C. Y.; WU, C. H.; LEE, D. J.; CHANG, C. F.; CHEN, Y.H. Oxidative thermal treatment of oil sludge at low heating rates. *Energy & fuels*, v. 18, n. 5, p. 1272-1281, 2004.

SILVA, A. B.. *Gestão ambiental na indústria: uma avaliação do comportamento dos setores químicos e petroquímicos com relação aos passivos ambientais e os problemas causados em torno da Baía de Guanabara*. 2001, 118p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Saúde Pública), Departamento de Saúde e Saneamento Ambiental, Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.

SILVA, D. N. *Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos*. 2002. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

SILVA, F. A. N.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; LOPES, M. F. S. Influence of barium sulfate on the characteristics of red ceramic incorporated with oily waste. *Cerâmica*. São Paulo, v. 52, n. 321, 15-21p., 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S036669132006000100003&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 04 nov. 2006. doi: 10.1590/S0366-69132006000100003.

SOIL RECOVERY. *Mobile and stationary process plants for separation and recovery of oil from oil-wet drilling waste, soil and sand*. 17 p.. Denmark, DK. Soil Recovery A/S. 1986.

SOUZA, M. V. de. *Transporte eletrocinético de gasolina e óleo através de um solo residual gnáissico e borra de petróleo da Bacia de Campos*. 2002.137f. Dissertação (Mestrado em Geotecnica). Centro Técnico Científico, Departamento de Engenharia Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Pontifícia Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero. *Cerâmica*. São Paulo, v. 49, n. 311, 128-132p., 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S036669132003000300004&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 07 fev. 2006. doi: 10.1590/S0366-69132003000300004.

SOUZA, K. R. *Degradação foto-fenton de carbono orgânico total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju*. 2005. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

TECNOHIDRO. Tecnologias. *Remediação de fase residual*. Disponível em: <http://www.tecnohidro.com.br/tecnologia_02.htm>. Acesso em: 08 jan 2007.

T&N PETROLEO. Refinarias do Brasil. *T&N Petróleo*. v. 4, n. 17, 23p., 2001. (Suplemento).

UNILIVRE. O que está sendo feito com os resíduos industriais. Disponível em: <http://www.unilivre.org.br/banco_de_dados/textos/Forum/resindus.htm>. Acesso em: 12 de ago. 2005 (a).

URURAHY, A. F. P.; PEREIRA Jr., N.; MARINS, M. D. M. *Desempenho de um bioreator do tipo CSTR no processo de degradação de borra oleosa*. Rio de Janeiro. **Boletim Técnico da Petrobras**. n. 41, 125-132p.. Jul-dez 1998a. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/boletim/Boletim_41_3_4/art3integra.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2005.

UNIFEI – PRH16. *Petrobrás - Os desafios tecnológicos do refino de Petróleo no Brasil - Perspectivas futuras*. Disponível em: <www.prh16.unifei.edu.br/downloads/palestra_petrobras2004.ppt>. Acesso em: 28 fev. 2007.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **N-Hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment and solid samples**: EPA SW 846-9071B. Washington. Abril

1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/9071b.pdf>>. Acesso em: 19 jul. 2005.

_____. **Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry:** EPA SW 846-6010B. Washington. Dezembro 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/6010b.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2005.

_____. **Polynuclear Aromatic Hydrocarbons:** EPA SW 846-8100. Washington. Julho 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/9013.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2005.

_____. **Semivolatile Organic Compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS):** EPA SW 846-8270C. Washington. Dezembro 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8270c.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2005.

_____. **Soil and waste pH:** EPA SW 846-9045D. Washington. Novembro 2004. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/9045d.pdf>>. Acesso em: 13 jul. 2005.

_____. **Microwave assisted acid digestion de sediments, sludges, soils and oils:** EPA SW 846-3051. Washington. Setembro 1994. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3051.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2005.

_____. **Soil Screenig Guidance Technical Background Document – EPA 540/R-95/128.** Washington, DC, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/EPA-WASTE/1996/May/Day-31/pr-573.html>>. Acesso em: 07 out 2005.

VAZ, S. *Caracterização e gestão de lamas com hidrocarbonetos*. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Agosto 2003. 61p. Disponível em: <http://www.netresiduos.com/cir/relatorios/lamas_hidro2003.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2005.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Cerâmica argilosa incorporada com resíduo oleoso proveniente do setor petrolífero. **Revista Matéria**. v. 11, n. 3, 217-222p. 2006. ISSN 1517-7076. Disponível em:<<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10804>>. Acesso em: 04 nov. 2006.

Apêndice

APÊNDICE A

COMPOSTOS IDENTIFICADOS NA ANÁLISE DE PAH

PAH - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	
<i>Borra Bruta</i>	<i>Óleo Recuperado</i>
3-etil-1-Octeno	4-metil-1-Hepteno
3,3,4-trimetil-1-Deceno	cis-1,3-dimetil-Ciclohexano
cis-1,3-Dimetil-ciclohexano	cis-1-Etil-2-Metilciclopentano
cis-1-Etil-2-Metil-ciclopentano	2,4-dimetil-Heptano
trans-1,2-Dimethylcyclohexane	trans-1,2-Dimetilciclohexano
1,4-Dimetil-ciclohexano	1,4-dimetil-Ciclohexano
Etil-ciclohexano	1,1,3-trimetil-Ciclohexano
1,1,3-Trimetil-ciclohexano	1,2-dimetil-Benzeno
Etil-lbenzeno	trans-2,2-Dimetil-3-Deceno
1-hexil-3-metil-Ciclopentano	Ciclohexanopropanol
2,6-Dimetil-nonano	4-metil-pentil-Ciclohexano
1,1,2,3-tetrametil-Ciclohexano	4-metil-Decano
1,2,4-trimetil-Benzeno	8-metil-1-Deceno
1-etil-2-metil-Benzeno	1,2,4-trimetil-Benzeno
1,2,3-trimetil-Benzeno	2-Fenil-Pentadecano
trans-decahidro-Naftaleno	1-metil-2-pentil-Ciclohexano
metil(1-metiletil)-Benzeno	1-etil-2-metil-Benzeno
2-etil-m-Xileno	3-cloro-1-metilpropil-Benzeno
4-etil-o-Xileno	2,6-dimetil-Nonano
decahidro-2-metil-Naftaleno	(E)-9-Octadeceno
n-Amilciclohexano	2-decildecahidro-Naftaleno
1,2,3,4-Tetrametilbenzeno	1,2-dimetilpropil-Benzeno
Naftaleno	m-propil-Tolueno
1-Metileno-1H-indene	N-(1-fenil-etil-ideno)-Metanamina
4,6-dimetil-Dodecano	1-metil-4-(1-metilbutil)-Ciclohexano
(2,2-dimetilbutil)-Benzeno	3,4-dimetil-Benzonitrila
2,3,7-trimetil-Octano	1,2,3,4-tetrahidro-Naftaleno
1,2,3,4-tetrahidro-5-metil-Naftale	2,5-Difluorotolueno
1-etilideno-1H-Indeno	2,4,6-trimetil-Benzonitrila
3-metil-5-propil-Nonano	acetato-1,2,3,4-tetrahidro-1-Naftalenol
2,3-dimetil-Undecano	Hexadecane
1,4-dihidro-1,4-Metanonaftaleno	5,6-dipropil-Decano
1-metil-Naftaleno	2,3,7-trimetil-Octano
2-metil-Naftaleno	Nonadecano
1-etilideno-1H-Indeno	1-etilideno-1H-Indeno
4-Metil-tridecano	1-(fenoximetil)-naftaleno
2,6,10,15-tetrametil-Heptadecan	1-propil-Naftaleno
2,7,10-trimetil-Dodecano	dodecil-Ciclohexanol

1,4-Dimetil-naftaleno	n-Pentadecilciclohexano
3-metil-5-propil-Nonano	10-Metilnonadecano
1,7-Dimetil-naftaleno	2,7,10-trimetil-Dodecano
2,3-Dimetil-naftaleno	2,6,11-trimetil-Dodecano
1,5-Dimetil-naftaleno	2-metil-5-propil-Nonano
3,7-dimetil-Decano	4-metil-1-Undeceno
3-metil-5-propil-Nonano	3-fenil-Piridina
1,4,6-Trimetil-naftaleno	1-Clorometil-2-metilnaftaleno
3-(2-Metil-propenil)-1H-indenc	1-(1-metiletil)-Nafthaleno
1,6,7-trimetil-naftaleno	1-Clorometil-2-metil-naftaleno
eicosil-ciclohexano	3-ciclohexil-Decano
4,11-dimetil-tetradecano	2,3-dimetil-Undecano
10-metil-Eicosano	Nonadecano
3-metil-5-propil-Nonano	tetradecahidro-Antraceno
2,6,10,15-tetrametil-Heptadecan	3-etil-5-(2-etilbutil)-Octadecano
Antraceno	2-tert-butil-Naftaleno
Fenantreno	1,2,3,4-tetrametil-Naftaleno
9-metileno-9H-Fluoreno	10-metil-Eicosano
2,6,10,15-tetrametil-Heptadecan	4-metil-Tridecano
2,7,10-trimetil-Dodecano	2-metil-6-propil-Dodecano
Octadecano	2,6,10,14-tetrametil-Pentadecano
Nonadecano	2,6,10,15-tetrametil-Heptadecano
9-dodeciltetradecahidro-Fenantre	2-metil-6-propil-Dodecano
9-dodeciltetradecahidro-Antraceni	6-propil-Tridecano
	4,5-dimetil-Fenantreno
	Antraceno,
trans-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-2,2,4,4,7	1,2,3,4,4a.alfa.,5,6,7,8,8a.beta.,9,9a.beta.,10,10a.
hexametil-1H-Indene	tetradecahidro-
(1.alfa.,2.beta.,4.beta.)-1,2,4-trimetil-	
Ciclohexano	
trans-octahidro-2,2,4,4,7,7-hexametil-1	
Indeno	

APÊNDICE B

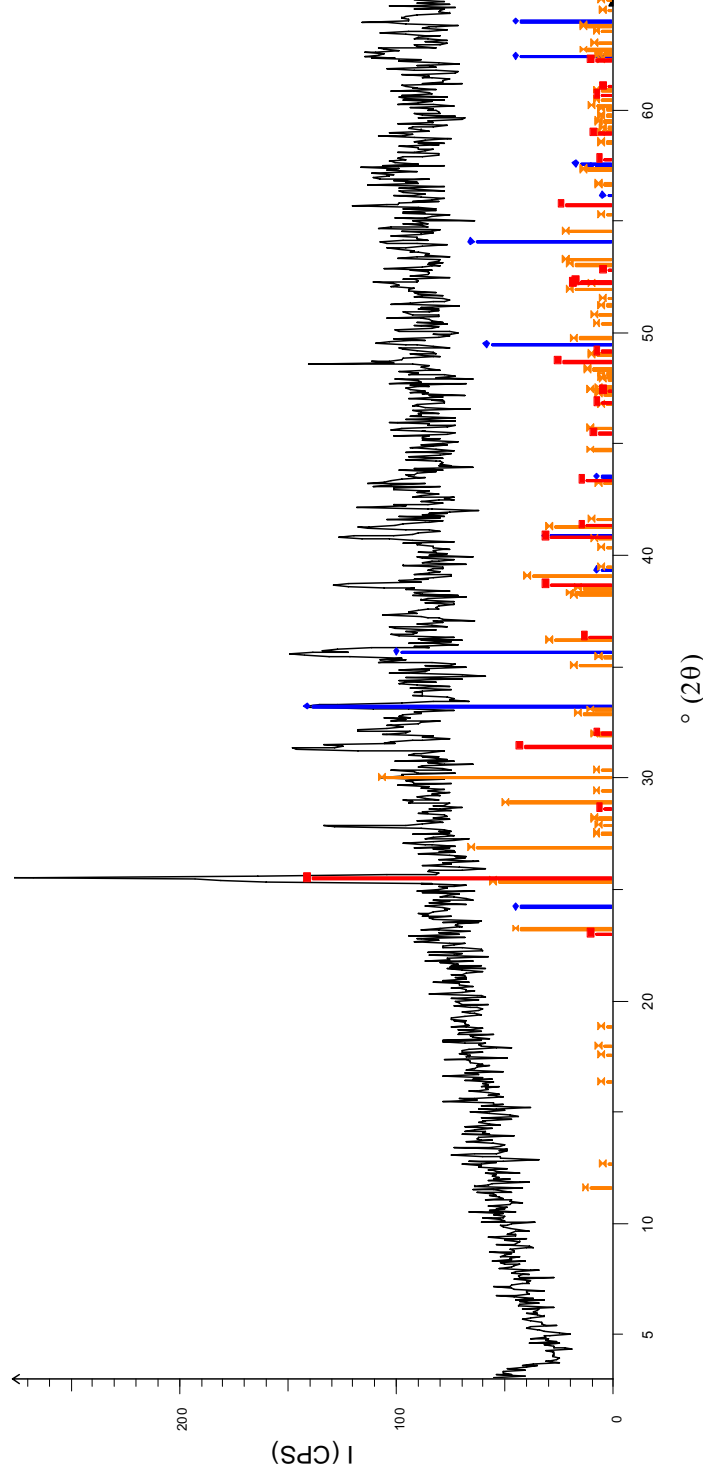
COMPOSTOS IDENTIFICADOS NA ANÁLISE DE TPH

TPH - Hidrocarboneto Total de Petróleo	
<i>Óleo Recuperado</i>	
p-propil-Tolueno	1,4-dihidro-1,4-Metanonaftaleno
4-etil-o-Xileno	trans-octahidro-8a-metil-2(1H)-Naftalenono
m-etil-Tolueno	2-etil-1,4-dimetil-Benzeno
o-etil-Tolueno	1,3-dietil-5-metil-Benzeno
p-etil-Tolueno	1,2,3,4-tetrametil-Benzeno
4-etil-o-Xileno	1-etil-2,4,5-trimetil-Benzeno
2-etil-p-Xileno	(2,3-dimetildecil)-Benzeno
5-etil-m-Xileno	4,6-dimetil-Dodecano
1-Dodeceno	4-ciclohexil-Dodecano
Tetradecano	5-propil-Decano
(E)-9-Octadeceno	2,7,10-trimetil-Dodecano
Nonadecano	4-metil-Undecano
Naftaleno	3-ciclohexil-Undecano
2-Etil-naftaleno	3,8-dimetil-Undecano
1-metil-Naftaleno	3-metil-5-propil-Nonano
1,7-dimetil-Naftaleno	8-metil-1-Deceno
2,6-dimetil-Naftaleno	1,6-diciclohexil-Hexano
2-(1-metiletil)-Naftaleno	2,6,10,15-tetrametil-Heptadecano
1,4,6-trimetil-Naftaleno	1,1,3-trimetil-2-(3-metilpentil)-Ciclohexano
trans-decahidro-Naftaleno	2,3-dihidro-1,2-dimetil-1H-Indeno

APÊNDICE C

DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE

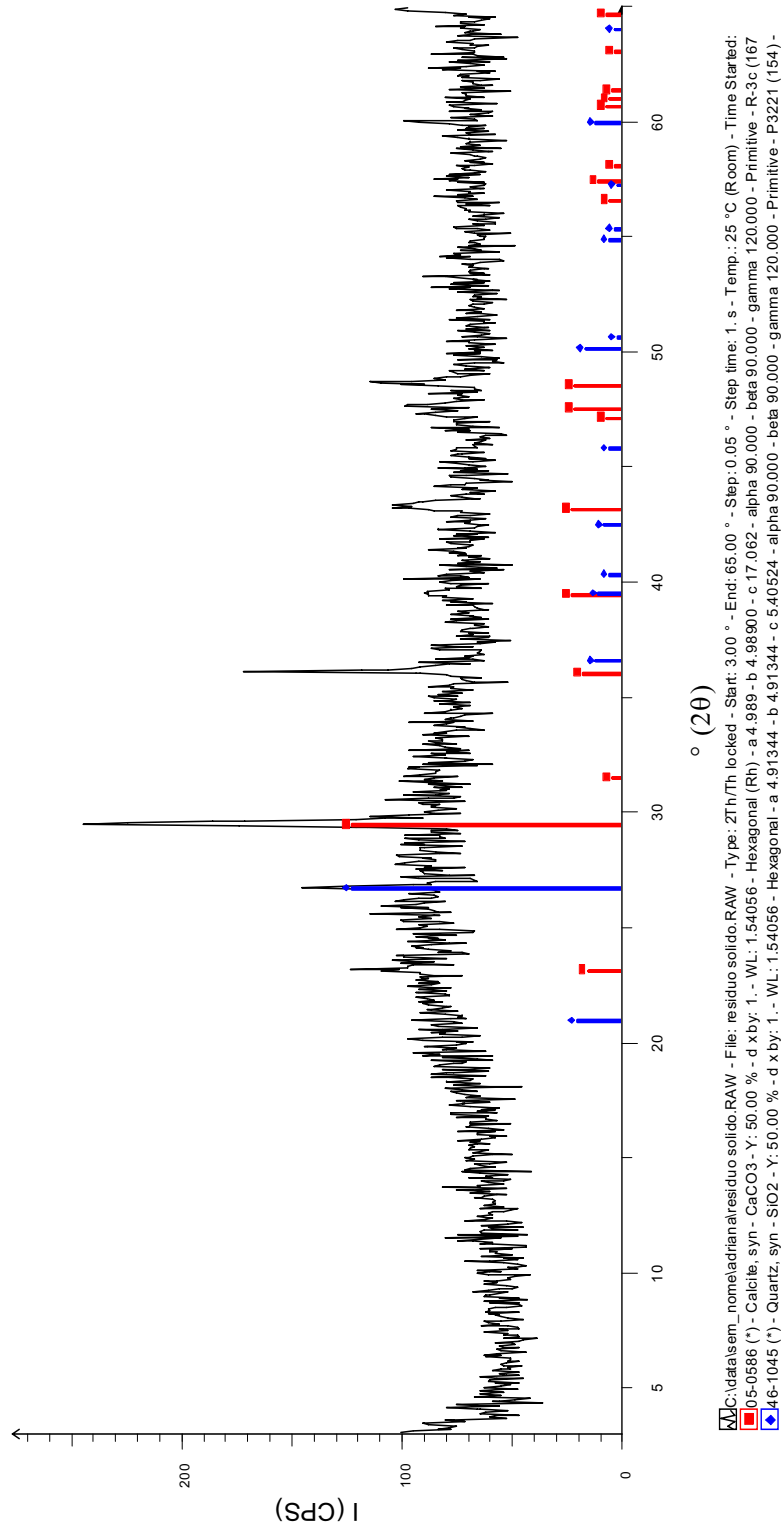
Cinzas



APÊNDICE C

DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA AMOSTRA DO

Resíduo sólido (EXTRATO)



APÊNDICE D

DADOS DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS REALIZADOS NA PESQUISA

Tipo Plan. Exper.	Massa borra (g)	T (°C)	HCl (mL)	Etapa	Vsol. (mL)	t (h)	M óleo (g)	Fração óleo	Massa óleo	
									Acumulada (g)	%Acum. Móleo
Doeh. Pto2	54,6186	50	3,2	1	100	0,5	7,7197	0,3904	7,7197	39,0%
				2	100	0,5	4,5568	0,2305	12,2765	62,1%
				3	100	0,5	0,7555	0,0382	13,032	65,9%
				4	100	0,5	0,1386	0,0070	13,1706	66,6%
				5	100	0,5	0,1077	0,0054	13,2783	67,2%
Doeh.* Pto1	54,4940	50	3,2	1	100	1	6,9168	0,35063	6,9168	35,1%
				2	100	1	7,0781	0,35881	13,9949	70,9%
				3	100	1	0,5524	0,028	14,5473	73,7%
				4	100	1	0,211	0,0107	14,7583	74,8%
				5	100	1	0,1168	0,00592	14,8751	75,4%
Doeh. Pto5	54,6251	50	3,2	1	100	1,25	3,0861	0,15607	3,0861	15,6%
				2	100	1,25	5,6775	0,28712	8,7636	44,3%
				3	100	1,25	0,6634	0,03355	9,427	47,7%
				4	100	1,25	0,1836	0,00928	9,6106	48,6%
Doeh. Pto5 repet.	54,5798	50	3,2	1	100	1,25	5,9498	0,30114	5,9498	30,1%
				2	100	1,25	5,0987	0,25806	11,0485	55,9%
				3	100	1,25	1,7633	0,08925	12,8118	64,8%
				4	100	1,25	0,4179	0,02115	13,2297	67,0%
Doeh. Pto Central 1	54,5830	50	3,2	1	100	0,75	6,8837	0,34838	6,8837	34,8%
				2	100	0,75	5,1936	0,26285	12,0773	61,1%
				3	100	0,75	1,4971	0,07577	13,5744	68,7%
				4	100	0,75	0,4208	0,0213	13,9952	70,8%
Doeh. Pto Central 2	53,6583	50	3,2	1	100	0,75	7,9791	0,41078	7,9791	41,1%
				2	100	0,75	5,1129	0,26322	13,092	67,4%
				3	100	0,75	1,2899	0,06641	14,3819	74,0%
				4	100	0,75	0,2297	0,01183	14,6116	75,2%
Doeh. Pto Central 3	54,5635	50	3,2	1	100	0,75	7,3795	0,37361	7,3795	37,4%
				2	100	0,75	4,8857	0,24735	12,2652	62,1%
				3	100	0,75	1,4217	0,07198	13,6869	69,3%
				4	100	0,75	0,2664	0,01349	13,9533	70,6%
Doeh. Pto3	54,7173	50	3,2	1	100	0,25	7,3804	0,3726	7,3804	37,3%
				2	100	0,25	5,2899	0,26706	12,6703	64,0%
				3	100	0,25	1,0007	0,05052	13,671	69,0%
				4	100	0,25	0,2801	0,01414	13,9511	70,4%
Doeh.* Pto10	54,4077	50	3,2	1	100	0,5	7,473	0,37943	7,473	37,9%
				2	100	0,5	5,4858	0,27853	12,9588	65,8%
				3	100	0,5	0,5916	0,0300	13,5504	68,8%
Doeh. Pto4	54,1151	50	3,2	1	100	1	7,9381	0,40522	7,9381	40,5%
				2	100	1	5,5353	0,28256	13,4734	68,8%
				3	100	1	1,1467	0,05854	14,6201	74,6%

FatFrac 3	54,495	50	0,8	1	100	0,5	11,5815	0,58708	11,5815	58,7%
				2	100	0,5	1,9278	0,09772	13,5093	68,5%
				3	100	0,5	0,2156	0,01093	13,7249	69,6%
				4	100	0,5	0,1042	0,00528	13,8291	70,1%
				5	100	0,5	0,0917	0,00465	13,9208	70,6%
FatFrac 7	54,5665	30	0,8	1	100	1	5,12	0,2592	5,12	25,9%
				2	100	1	5,5794	0,28246	10,6994	54,2%
				3	100	1	2,9522	0,14946	13,6516	69,1%
				4	100	1	0,1713	0,00867	13,8229	70,0%
				5	100	1	0,0974	0,00493	13,9203	70,5%
FatFrac 4	54,5798	50	0,8	1	100	1	9,2079	0,4660	9,2079	46,6%
				2	100	1	1,7256	0,0873	10,9335	55,3%
				3	100	1	0,1926	0,0097	11,1261	56,3%
FatFrac 6	54,1979	30	3,2	1	100	1	4,6774	0,2384	4,6774	23,8%
				2	100	1	6,958	0,35464	11,6354	59,3%
				3	100	1	0,7075	0,03606	12,3429	62,9%
FatFrac 5	54,5017	30	3,2	1	100	0,5	5,999	0,30406	5,999	30,4%
				2	100	0,5	6,6352	0,33631	12,6342	64,0%
				3	100	0,5	0,6107	0,03095	13,2449	67,1%
				4	100	0,5	0,222	0,01125	13,4669	68,3%
				5	100	0,5	0,1138	0,00577	13,5807	68,8%
FatFrac 8	54,6686	30	0,8	1	100	0,5	5,3739	0,27155	5,3739	27,2%
				2	100	0,5	7,3006	0,3689	12,6745	64,0%
				3	100	0,5	0,765	0,03866	13,4395	67,9%