



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**



LEONARDO JORDÃO DA SILVA

**GERENCIAMENTO DE BORRAS OLEOSAS
PROVENIENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

RIO DE JANEIRO
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

GERENCIAMENTO DE BORRAS OLEOSAS
PROVENIENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO

TESE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS (D.Sc.)

Orientadores: Francisca Pessôa de França, D.Sc.
Flávia Chaves Alves, D.Sc.

Rio de Janeiro, 2013

S 586g Silva, Leonardo Jordão da.

Gerenciamento de Borras Oleosas provenientes de Refinaria de Petróleo. – 2013.
xix, 185 f.: il.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Francisca Pessôa de França e Flávia Chaves Alves

1. Borras Oleosas. 2. Petróleo. 3. Resíduos Industriais. 4. Reuso e Reciclagem – Teses. I. França, Francisca Pessôa de. (Orient.). II. Alves, Flávia Chaves (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

Leonardo Jordão da Silva

GERENCIAMENTO DE BORRAS OLEOSAS PROVENIENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Tese apresentada à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Aprovação em 5/6/2013.

Orientadores:

Prof^a. Francisca Pessôa de França, D.Sc. – EQ/UFRJ
(Presidente)

Prof^a. Flávia Chaves Alves, D.Sc. – EQ/UFRJ

Banca Examinadora:

Djalma Ribeiro da Silva, D.Sc. (UFRN)

Luis Gonzaga Santos Sobral, D.Sc. (CETEM/MCTI)

Fernando Jorge Santos de Oliveira, D.Sc. – PETROBRAS

Suzana Borschiver, D.Sc. – EQ/UFRJ

Lídia Yokoyama – EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
2013

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais pela idealização
de todos os momentos de minha vida.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido com muito esforço e apoio de pessoas com as quais compartilho seus resultados. Primeiramente ao Laboratório de Microbiologia Aplicada a Indústria do Petróleo (Lab. E-109) do Departamento de Engenharia Bioquímica - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aos meus pais Luiz Carlos Baiense da Silva e Helena Maria Jordão Silva, verdadeiros amigos e companheiros de todos os momentos. Aos meus irmãos Flávio e Gustavo fundamentos para tudo o mais na vida.

À Profa. Francisca Pessôa de França, pela orientação sábia e experiente conferida para o desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho. Agradeço, também, pelo exemplo de sabedoria e perseverança.

À Profa. Flávia Chaves Alves, pela orientação e colaboração indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus chefes no Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, Prof. Arquimedes Ciloni, Dr. Carlos Oití Berbert e Dra. Isabel Felicidade, pela compreensão e apoio nas minhas atividades do doutoramento.

Aos especialistas que prontamente responderam as informações de tecnologias aplicáveis às borras oleosas. São eles: Dr. Fernando Oliveira, Rosalba Barrios, Beatrix Martignoni, Dr. José Alexandre Gurgel, Dra. Denize Dias de Carvalho e Dra. Andrea Rizzo.

Ao M.Sc. Diogo Simas Bernardes Dias pelos conselhos e pela amizade construída.

Aos amigos (Camila Gonzalez, Renata Calixto, Ulrich Vasconcelos, Jamille Lima, Flávia Padilha, Tereza Cristina e Paulo Cesar) do Laboratório E-109 pelos bons momentos.

À Refinaria Isaac Sabbá (REMAN-PETROBRAS) pelo suporte logístico e operacional. Aos engenheiros Antonio Lindolpho de Lima, Carlos Enrique e Thiago Bandim, e ao técnico em química Carlos Alberto.

À empresa GRI (Gerenciamento de Resíduos Industriais) pelo emprego e oportunidade de aprender conhecimentos de gerenciamento de resíduos. Aos engenheiros Ivan Lazaro, Samuel Gubitosi e Josie Sampaio.

À Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, em nome de seus professores, agradeço pelos conhecimentos adquiridos para minha formação profissional e pessoal.

Ao CNPq, FAPERJ e CAPES pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de abreviaturas	xvi
Resumo	xviii
Abstract	xix
1 Introdução	20
2 Objetivos	25
2.1 Objetivo geral	25
2.2 Objetivos específicos	25
3 O Refino de Petróleo	26
3.1 Processamento do petróleo	27
3.2 Etapas do refino de petróleo	28
3.2.1 Unidades de separação	29
3.2.2 Unidades de conversão	32
3.2.3 Unidades de tratamento	36
3.2.4 Processos auxiliares	38
4 Borras Oleosas e o Desenvolvimento Sustentável	44
4.1 O parque de refino brasileiro	44
4.2 Pontos de geração de borras oleosas	46
4.3 Características físico-químicas de borras oleosas	50
4.4 Impactos ambientais causados pela disposição inadequada de borras oleosas	52
4.5 Gerenciamento de resíduos industriais no contexto do desenvolvimento sustentável	55

4.6 Redução, Reutilização e Reciclagem de resíduos	57
5 Tecnologias aplicáveis às borras oleosas	60
5.1 Histórico do tratamento e disposição final de borras oleosas	60
5.2 Mapeamento das tecnologias aplicáveis às borras oleosas	62
5.2.1 Atividades de coleta, armazenamento, caracterização e transporte de borras oleosas	62
5.2.2 Aterros industriais – <i>landfilling</i>	65
5.2.3 Incineração	67
5.2.4 Coprocessamento em fornos de clínquerização	69
5.2.5 Dessorção térmica	73
5.2.6 Plasma térmico	75
5.2.7 Liquefação por micro-ondas	76
5.2.8 Centrifugação	79
5.2.9 Destilação destrutiva	80
5.2.10 Conversão a baixa temperatura	83
5.2.11 Incorporação em materiais cerâmicos	84
5.2.12 Desenvolvimento de materiais impermeabilizantes	86
5.2.13 Encapsulamento	91
5.2.14 <i>Landfarming</i>	92
5.2.15 Biopilhas	97
5.2.16 Biorreatores	99
5.3 Análise das soluções tecnológicas aplicadas ao tratamento de borras oleosas	102
6 Análise econômica das tecnologias aplicáveis às borras oleosas	113
6.1 Custos operacionais das tecnologias aplicáveis às borras oleosas	113
7 Heurística para escolha da tecnologia aplicável às borras oleosas	120

8 Estudo de caso sobre o tratamento de borras oleosas de uma refinaria ..	138
8.1 Detalhamento da planta de refino	138
8.2 Composição dos custos das tecnologias para o tratamento de resíduos...	143
8.2.1 Composição dos custos da tecnologia de <i>Landfarming</i>	148
8.3 Aplicação da heurística no estudo de caso de borras oleosas de uma refinaria	151
9 Conclusões	153
Referências Bibliográficas	157
Anexo I - Conceitos de impactos ambientais atribuídos por especialistas ..	184
Anexo II - Produção bibliográfica	185

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Diagrama ilustrativo das etapas de refino do petróleo e identificação dos pontos de geração de borras oleosas	29
Figura 5.1	Esquema simplificado de um aterro	65
Figura 5.2	Esquema de incinerador de resíduos perigosos	67
Figura 5.3	Forno rotativo com sistemas de ciclones e precipitadores eletrostáticos	70
Figura 5.4	Diagrama do processo de dessorção térmica	73
Figura 5.5	Esquema de um plasma térmico	76
Figura 5.6	Sistema de micro-ondas para tratamento de resíduos	77
Figura 5.7	Esquema de uma centrífuga para tratamento de borras oleosas	79
Figura 5.8	Sistema de destilação destrutiva	81
Figura 5.9	Tecnologia de LTC – <i>Low Temperature Conversion</i>	83
Figura 5.10	Sistema de <i>Landfarming</i>	94
Figura 5.11	Degradação dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) prioritários da USEPA, nos solos tratados e controle	95
Figura 5.12	Tecnologia de biopilhas	98
Figura 5.13	Biorreator para o tratamento de resíduos	100
Figura 7.1	Gráfico de funções intervalos de conceitos	121
Figura 7.2	Gráfico de conversão de conceitos em valores numéricos	122
Figura 7.3	Heurística para escolha do tratamento de borra oleosa com baixo teor de O&G	126

Figura 7.4	Heurística para escolha do tratamento de borra oleosa do tipo óleo e água	127
Figura 7.5	Heurística para escolha do tratamento de borra oleosa do tipo óleo e sedimentos	128
Figura 7.6	Heurística para escolha do tratamento de borra oleosa com alto teor de O&G	129
Figura 7.7	Gráfico comparativo de fator de impacto ambiental, custo médio e custo relativo	133
Figura 8.1	Distribuição percentual dos resíduos gerados na refinaria em estudo	144
Figura 8.2	Distribuição de custos de tratamento de resíduos	146
Figura 8.3	Borras oleosas dispostas no solo de <i>landfarming</i> para homogeneização	148
Figura 8.4	Heurística para escolha do tratamento de borras oleosas do estudo de caso de uma refinaria de petróleo	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Característica da borra oleosa e suas respectivas origens	39
Tabela 4.1	Estimativa da geração de borras oleosas nas refinarias do Brasil	48
Tabela 5.1	Tipos de borras oleosas e tecnologias indicadas	105
Tabela 5.2	Matriz de impactos ambientais de tecnologias aplicáveis às borras oleosas	107-111
Tabela 6.1	Custos operacionais das tecnologias aplicáveis às borras oleosas	114
Tabela 6.2	Custos por tecnologia aplicável às borras oleosas	119
Tabela 7.1	Conversão dos conceitos para valores numéricos	123
Tabela 7.2	Fator de impacto ambiental das tecnologias aplicáveis às borras oleosas	124
Tabela 8.1	Classificação da borra oleosa de acordo com a NBR ISO 10004 (ABNT, 2004a) na amostra bruta	140
Tabela 8.2	Classificação da borra oleosa de acordo com a NBR ISO 10004 (ABNT, 2004a) no Ensaio do Lixiviado (NBR ISO 10005 – ABNT, 2004b)	141
Tabela 8.3	Classificação da borra oleosa de acordo com a NBR ISO 10004 (ABNT, 2004a) no Ensaio do Solubilizado (NBR ISO 10006 – ANBT, 2004c)	142

Tabela 8.4	Tipos de resíduos, tecnologias de tratamento e custos	145
Tabela 8.5	Custos de tratamento de resíduos pela tecnologia de <i>landfarming</i>	149
Tabela 8.6	Composição dos custos operacionais da tecnologia de <i>landfarming</i>	149

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANT	Antraceno
ANTT	Agência Nacional de Transportes Terrestres
B[a]P	Benzo[a]pireno
BSW	<i>Basic Sediment and Water</i>
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
CAP	Cimento asfáltico do petróleo
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CNP	Conselho Nacional de Petróleo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DEA	Dietanolamina
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DTA	<i>Differential thermal analysis</i>
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes Urbanos e Industriais
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (Craqueamento Catalítico Fluidizado)
FRTR	<i>Federal Remediation Technology Roundtable</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCC	<i>Hydrocatalytic Cracking</i> (Hidro craqueamento Catalítico)
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HTP	Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
IPIECA	<i>International Petroleum Industry Environmental Conservation Association</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LST	<i>Liquid/solid treatment</i>
LTC	<i>Low Temperature Conversion</i>
MCDA	<i>Multi-criteria Decision Analysis</i>
MEA	Metiletanolamina
MTR	Manifesto para Transporte de Resíduos
O&G	Óleos e Graxas
°API	Grau API do <i>American Petroleum Institute</i>
PCB	Policloreto de bifenila

PCI	Poder Calorífico Inferior
PCPs	Policloretos de fenila
PCS	Poder Calorífico Superior
PCT	<i>Patent Cooperation Treaty</i>
PD&I	Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
PYR	Pireno
QAV	Querosene de aviação
RAT	Resíduo atmosférico
RECAP	Refinaria de Capuava
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
RELAM	Refinaria Landulpho Alves
REMAN	Refinaria Isaac Sabbá
REPAR	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
REPLAN	Refinaria de Paulínia
REVAP	Refinaria Henrique Lage
RPBC	Refinaria Presidente Bernardes
SAO	Separador água-óleo
UFC/g	Unidades Formadoras de Colônias por grama de solo
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

RESUMO

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

As borras oleosas são resíduos constituídos de sedimentos (argila, sílica e óxidos) contaminados com óleo, água e produtos químicos utilizados no processamento do petróleo. As tecnologias aplicáveis às borras oleosas são: aterros industriais, incineração; coprocessamento em fornos de clínquerização; plasma térmico; dessorção térmica; liquefação por micro-ondas; centrifugação; destilação destrutiva; conversão a baixa temperatura; incorporação em materiais cerâmicos e impermeabilizantes; encapsulamento; *landfarming*; biopilhas; e biorreatores. Esta tese visou elaborar uma metodologia para o gerenciamento de borras oleosas geradas na atividade de refino de petróleo, levando-se em consideração características físico-químicas desses resíduos, custos operacionais e impactos ambientais das tecnologias. Os dados sobre impactos ambientais foram obtidos consultando especialistas da área, os quais atribuíram conceitos aos impactos de: uso de água; uso de energia, geração de efluentes; geração de resíduos sólidos; risco de contaminação de aquíferos; e poluição atmosférica. Esses conceitos foram convertidos para valores numéricos pelo método simplificado *Fuzzy Multi-criteria Decision Analysis* (MCDA). Observou-se 4 tipos de borras oleosas de acordo com o local de geração nas unidades de refino. O mapeamento de custos operacionais e os impactos ambientais das tecnologias permitiram desenvolver uma heurística de escolha de tratamento para cada um dos tipos de borras oleosas. Este trabalho apresenta um estudo de caso de uma refinaria de petróleo que permitiu validar a heurística desenvolvida. Os resultados mostraram que mesmo com baixos custos operacionais, muitas tecnologias perdem competitividade porque possuem altos impactos ambientais. De acordo com a heurística, as tecnologias indicadas aos tipos de borras oleosas são: borra oleosa com baixo teor de O&G por conversão a baixa temperatura; óleo e água por *landfarming*; e borra oleosa com alto teor de O&G e do tipo óleo e sedimentos por encapsulamento.

Palavras-chaves: borra oleosa; petróleo; biodegradação; gerenciamento de resíduos perigosos; impactos ambientais; redução; reutilização; reciclagem.

ABSTRACT

Abstract of a Thesis presented to Program of Post-Graduation in Technology of Chemical and Biochemical Processes – School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science.

The oily sludge wastes are composed of sediments (clay, silica and iron oxides) contaminated with oil, water and chemicals used in the processing of petroleum. The technologies applicable to oily sludges are landfills, incineration, co-processing in clinkerization furnaces, thermal plasma, thermal desorption, microwave liquefaction, centrifugation, destructive distillation, low-temperature conversion, incorporation in ceramic materials, development of impermeabilising materials, encapsulating, landfarming, biopiles, and bioreactors. This thesis aimed to developing a methodology for management of oily sludge generated in oil refining activity, taking into account physical and chemical characteristics of the waste, operating costs and environmental impacts of technologies. The environmental impacts data were obtained by consulting experts in the field, which attributed concepts to the impacts of: water use, energy use, wastewater generation, solid waste generation, risk of contamination of groundwater and air pollution. These concepts were converted to numerical values by simplified method Fuzzy Multi-criteria Decision Analysis (MCDA). We observed four kinds of oily sludges in accordance with local generation in refining units. The mapping of operating costs and environmental impacts of technology allowed us to develop a heuristic choice of treatment for each type of oily sludge. This thesis presents a case study of an oil refinery that allowed us to validate the heuristics developed. The results showed that even with low operating costs, many technologies lose competitiveness because they have adverse environmental impacts. According to the heuristic technologies listed the types of oily sludge are oily sludge with low levels of oils and greases for conversion at low temperature, oil and water for landfarming, and oily sludge with levels oils and greases and kind of the oil and sediments by encapsulation.

Key words: oily sludge; petroleum; biodegradation; hazardous waste management; environmental impact; reuse; recycling.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As atividades da indústria do petróleo como perfuração, produção, transporte, refino e distribuição geram resíduos sólidos perigosos, cuja disposição inadequada no meio ambiente pode acarretar sérios problemas ambientais. A conscientização sobre os impactos ambientais ocasionados por essas atividades deve focar na busca por soluções tecnológicas que possam minimizá-los (GARCIA e LA ROVERE, 2011).

Analisando a atividade de uma refinaria de petróleo, observa-se que esta resulta em grandes impactos ao meio ambiente, pois por meio de seu processo produtivo, geram-se grandes quantidades de resíduos, efluentes e emissões atmosféricas (SZKLO e ULLER, 2008).

As borras oleosas compreendem os resíduos oleosos gerados, em maior quantidade, nas refinarias, caracterizadas por aspecto pastoso, semissólido, constituídas de areia (mistura de argila, sílica e óxidos) contaminadas com óleo, água produzida e produtos químicos utilizados no processamento do petróleo. A redução, reutilização e reciclagem desses resíduos têm importância na definição de políticas de gestão sustentável das empresas petrolíferas (LADISLAO, 2008; HEIDARZADEH, GITIPOUR e ABDOLI, 2010).

No início das atividades do refino de petróleo, o manejo de borras oleosas era inadequado, ocorrendo o descarte em áreas sem impermeabilização. Essa prática resultou na contaminação das águas subterrâneas e superficiais, provocando o assoreamento de rios, mortandade de espécies aquáticas, contaminação persistente por

metais pesados e degradação de áreas de preservação permanente (AYOTAMUNO *et al.*, 2007).

Neste contexto, atualmente, tanto o tratamento como o gerenciamento de borras oleosas são essenciais para promover uma gestão sustentável de exploração e aproveitamento dos recursos naturais. Esse gerenciamento inclui as alternativas de redução, reutilização e reciclagem, por meio de processos físicos, químicos e biológicos que podem ser usados em série e/ou em paralelo para reduzir a contaminação ambiental aos níveis aceitáveis pelos órgãos ambientais.

O gerenciamento de resíduos oleosos envolve, também, a caracterização de borras oleosas (quantificação de propriedades físicas, físico-químicas e químicas) em confluência com as características das tecnologias aplicáveis a esses resíduos (ALSHAMMARI *et al.*, 2008).

A literatura apresenta uma vasta gama de tecnologias aplicáveis às borras oleosas, tais como: disposição em aterros industriais (*landfilling*), incineração, coprocessamento em fornos de clínquerização, dessorção térmica, plasma térmico, liquefação por micro-ondas, centrifugação, destilação destrutiva, conversão a baixa temperatura, incorporação em materiais cerâmicos, desenvolvimento de materiais impermeabilizantes, encapsulamento, *landfarming*, biopilhas e biorreatores.

A caracterização das borras oleosas, os custos operacionais e os impactos ambientais das tecnologias são variáveis importantes para a escolha da tecnologia que será aplicada no tratamento de borras oleosas geradas em uma refinaria de petróleo. Na caracterização de borras oleosas deve-se priorizar a quantificação dos parâmetros mais relevantes para serem correlacionados com as especificidades de cada tecnologia (GUSTI, 2009).

A caracterização de borras oleosas consiste na identificação do processo gerador, quantificação de propriedades físico-químicas e comparação dos resultados analíticos com listagens de resíduos e substâncias, que causam danos à saúde e ao meio ambiente, conforme mencionado na norma técnica NBR ISO 10004 (ABNT, 2004a), no guia SW-846 (USEPA) e Diretriz Europeia 91/689/EEC (EU 1991). As análises de borras oleosas geradas nos equipamentos de refino permitem identificar 4 tipos de borras oleosas: borra oleosa com baixo teor de óleos e graxas (O&G); óleo e água; óleo e sedimentos; e borra oleosa com alto teor de O&G.

A prospecção por inovações tecnológicas que permitem a reutilização e reciclagem de borras oleosas e resultem em benefícios, atendendo as exigências legais quanto à preservação ambiental, permanece como um dos grandes objetivos dos órgãos responsáveis pela fiscalização, controle e monitoramento ambiental, assim como para o meio científico e as próprias companhias petrolíferas, sobretudo as que mais geram borras oleosas (RUFFINO e ZANETTI, 2008).

Este trabalho realiza um mapeamento das tecnologias disponíveis por meio de buscas em dissertações de mestrado, teses de doutorado, artigos científicos, patentes, anuários estatísticos da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), relatórios técnicos e experiência profissional de campo. Uma análise dessas tecnologias permitiu desenvolver uma metodologia de escolha do tratamento para cada tipo de borra oleosa, correlacionando com os custos operacionais e os impactos ambientais dessas tecnologias.

Os custos das tecnologias aplicáveis às borras oleosas foram realizados por meio de material disponibilizado pelos fabricantes, artigos científicos e patentes

identificando-se alguns fabricantes, licenciadores e *joint ventures* que possuem projetos e/ou tecnologias, em diferentes estágios de desenvolvimento. As informações disponibilizadas foram compiladas em tabelas e gráficos.

Um estudo de caso é apresentado, também, neste trabalho visando comparar as informações da literatura com os dados obtidos em campo do gerenciamento de resíduos de uma refinaria de petróleo.

Uma matriz de impactos ambientais é apresentada considerando os níveis de impactos ambientais ocasionados por cada tecnologia. Os impactos ambientais analisados foram: uso de água; uso de energia, geração de efluentes; geração de resíduos sólidos; risco de contaminação de aquíferos; e poluição atmosférica. Esses impactos ambientais foram avaliados por meio de consultas a 7 especialistas da área, dos setores acadêmico e empresarial.

Os níveis de impactos ambientais foram convertidos em valores numéricos usando as funções Fuzzy, conforme Hwang e Chen (1992). A interação dos valores obtidos gerou-se um fator de impacto ambiental para cada tecnologia aplicável às borras oleosas.

Uma heurística para a escolha da tecnologia para cada tipo de borra oleosa foi desenvolvida, por meio da interação entre o fator de impacto ambiental e custo operacional. Essa heurística foi aplicada ao estudo de caso visando validar a metodologia desenvolvida para o gerenciamento de borras oleosas com as atividades praticadas pela refinaria.

A estrutura deste trabalho está dividida em seis partes principais. No Capítulo 3 é apresentado as unidades do refino de petróleo incluindo os locais de geração de borras oleosas. O Capítulo 4 contém informações gerais de borras oleosas como previsão de

geração nas refinarias brasileiras, características físico-químicas, impactos ambientais causados pela disposição inadequada de borras oleosas e os conceitos de gerenciamento de resíduos focando na redução, reutilização e reciclagem. No Capítulo 5 é apresentada uma revisão bibliográfica das tecnologias, as quais são relacionadas com os tipos de borras oleosas geradas nas unidades de refino de petróleo. Nesse Capítulo foi elaborada uma matriz de impactos ambientais a partir de consultas aos especialistas da área. O Capítulo 6 descreve os custos operacionais das tecnologias aplicáveis às borras oleosas a partir de uma revisão da literatura. O Capítulo 7 apresenta uma heurística para escolha das tecnologias dos 4 tipos de borras oleosas, considerando uma interação entre os impactos ambientais e os custos operacionais. E o Capítulo 8 descreve um estudo de caso de uma planta de refino de petróleo constando informações sobre gerenciamento de resíduos, incluindo custos operacionais das tecnologias de *landfarming*, coprocessamento em fornos de clínquerização e incineração. Com base nessas informações é aplicada a heurística para a escolha da tecnologia aplicável às borras oleosas.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo da tese é propor uma metodologia para o gerenciamento de borras oleosas geradas na atividade do refino de petróleo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar e identificar as fontes de geração de borras oleosas em cada etapa do processo de refino;
- Classificar as borras oleosas de acordo com as suas características;
- Abordar conceitos de gerenciamento de resíduos e sustentabilidade alinhados com a política dos 3 R's: redução, reutilização e reciclagem;
- Mapear as tecnologias existentes no tratamento de borras oleosas;
- Avaliar os custos dessas tecnologias;
- Validar as informações de custos fornecidas pela literatura com o estudo de caso de uma refinaria de petróleo;
- Identificar os impactos ambientais de cada tecnologia aplicáveis às borras oleosas;
- Desenvolver uma heurística para a escolha da tecnologia para cada tipo de borra oleosa.

CAPÍTULO 3

O REFINO DE PETRÓLEO

A produção de petróleo é uma atividade de negócio essencial para a economia global, a qual se divide em três segmentos distintos, porém interdependentes, sendo estes: *upstream*, *midstream* e *downstream* (THOMAS *et al.*, 2004).

O *upstream* reúne as atividades de exploração, prospecção e produção de petróleo. A exploração é o estudo das possíveis áreas de prospecção e produção, compreendendo principalmente a geofísica e as avaliações geológicas preliminares da região, que indicarão ou não a possibilidade de presença de óleo e em quais condições. A prospecção é caracterizada por observações de campo, medições com instrumentos sofisticados e a interpretação de dados. O intuito é obter informações sobre a composição dos horizontes do subsolo da região. A produção envolve a engenharia de poços, o estudo de reservas e reservatórios, o processo de produção e o seu desenvolvimento (CARDOSO, 2006).

O *midstream* envolve as atividades de escoamento do petróleo e do gás natural e o refino. A logística de escoamento ocorre por meio de dutos (gasodutos e oleodutos) e navios de grande porte. O refino envolve o processamento do petróleo para produção de derivados. E o *downstream* compreende as atividades de distribuição e revenda desses derivados (SZKLO e ULLER, 2008).

Segundo a ANP:

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados. Ele começa pela destilação atmosférica, que consiste no fracionamento do óleo cru a ser processado em toda e qualquer refinaria. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada. (ANP, 2010).

De acordo com o estágio de separação dos componentes do petróleo e da capacidade operacional da refinaria, são produzidos diversos tipos de derivados a serem encaminhados para o mercado consumidor, tais como gás liquefeito do petróleo (GLP), gasolina, diesel, querosene de aviação, cimento asfáltico do petróleo (CAP), dentre outros, ou para a indústria petroquímica.

As propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de petróleo têm considerável influência sobre os processos que serão aplicados para o refino do mesmo e afetam diretamente a gama de produtos que podem ser obtidos. Assim, nem todos os derivados podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de petróleo. Da mesma forma, não existe um processo único de refino aplicável a todos os tipos de petróleo (TAVARES, 2005).

3.1 PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO

Nas refinarias, o petróleo é processado com o objetivo de gerar produtos derivados, tais como combustíveis ou insumos petroquímicos. As refinarias tendem a ter seus processos diferenciados, definidos em sistemas de operações múltiplas. Segundo Cardoso (2006), esses processos compreendem etapas de separação, conversão e tratamento, adaptadas ao tipo de petróleo bruto que será processado na planta de refino, sendo a destilação atmosférica considerada como operação essencial do processo.

As refinarias também possuem outra função de grande importância, pois removem as impurezas presentes no petróleo bruto. A remoção desses compostos é importante para minimizar o impacto ao meio ambiente e melhorar a qualidade dos produtos. Durante a combustão dos derivados, a presença de impurezas nos

combustíveis pode aumentar, significativamente, o potencial poluidor e reduzir a eficiência de combustão (MARIANO, 2005).

A construção das refinarias pode ser próxima às áreas de exploração e produção, onde o óleo e gás podem ser processados, sem a necessidade de um complexo sistema logístico de distribuição e escoamento. Entretanto, esta possibilidade é restrita a poucas áreas. Em geral, as refinarias tendem a ficar localizadas próximas ao mercado consumidor e, conseqüentemente, distante das áreas de produção, necessitando de uma complexa infraestrutura de dutos e embarcações para compor um sistema logístico que permita o abastecimento de petróleo e gás natural nas refinarias (THOMAS *et al.*, 2004).

3.2 ETAPAS DO REFINO DE PETRÓLEO

As etapas do refino de petróleo podem ser segmentadas em quatro processos: separação, conversão, tratamento e processos auxiliares (MAPLES, 2000; JONES e PUJADÓ, 2008). As plantas de refino não são idênticas devido ao tipo de petróleo bruto processado e o desenho das unidades focadas para produção dos diferentes derivados (MISHRA, 1989). Para auxiliar na identificação da geração de resíduos de borras oleosas, foi elaborado um diagrama conforme a Figura 3.1.

O esquema ilustrativo apresentado contempla todas as etapas do refino, as quais são detalhadas a seguir. Para cada uma delas serão apontadas as diferentes borras oleosas geradas.

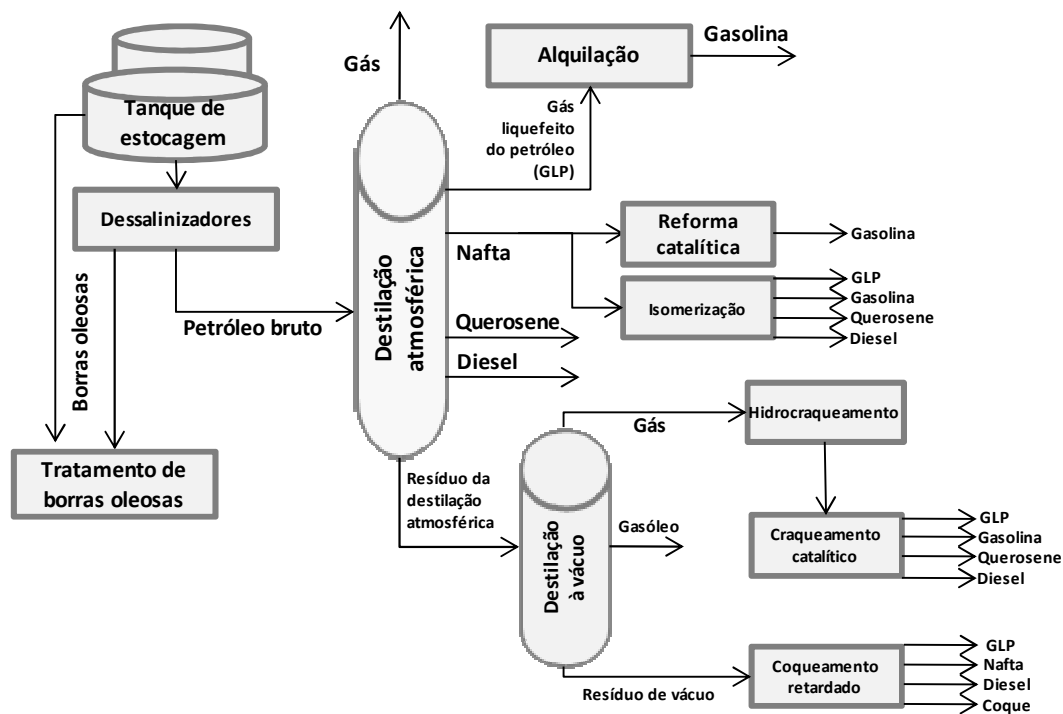


Figura 3.1: Diagrama ilustrativo das etapas de refino do petróleo e identificação dos pontos de geração de borras oleosas

Fonte: Adaptado de Cardoso (2006) e Szklo e Uller (2008)

3.2.1 UNIDADES DE SEPARAÇÃO

Estas unidades têm como característica comum o fracionamento do petróleo em suas frações básicas, ou processamento de uma fração previamente produzida, no sentido de remover dela um grupo específico de compostos. Todas essas unidades se baseiam em processos físicos, ocorridos por transferência de calor (na forma de modificações de temperatura e/ou pressão) ou de transferência de massa (através de relações de solubilidade usando solventes) sobre o petróleo ou suas frações (ABADIE, 2003).

Como exemplos deste grupo de processos, podem ser citados: destilação atmosférica e à vácuo, desaromatização a furfural, desasfaltação a propano,

desparafinação/desoleificação a solvente, estabilização de naftas, extração de aromáticos e adsorção de n-parafinas.

➤ **Destilação atmosférica e à vácuo**

Constitui a segunda etapa do refino de petróleo, após o tratamento do petróleo na etapa de dessalgação, sendo uma das operações mais importantes da refinaria, e seu objetivo é separar as diferentes frações do petróleo. O processo é baseado na diferença dos pontos de ebulição dos componentes do petróleo.

O processo de destilação pode ser feito em vários estágios e, em diferentes níveis de pressões, conforme o objetivo almejado. São também consideradas unidades de destilação de petróleo, além da destilação atmosférica: a destilação a vácuo, o pré-fractionamento e a debutanização. A unidade de destilação de petróleo é o principal processo de alimentação das demais unidades que compõem uma refinaria (ABADIE, 2003).

Szklo e Uller (2008) detalha que devido às propriedades dos petróleos a serem refinados e ao perfil de produção necessário (quantidade e qualidade requeridas), a otimização energética de uma refinaria está associada à determinada seleção de petróleos crus e produtos, afetando, assim, as condições operacionais.

Segundo Cardoso (2006), na destilação atmosférica, é possível vaporizar os compostos leves, intermediários e pesados em diferentes frações de temperatura no interior dos diversos estágios da torre de destilação. Essas frações se condensarão, caracterizando os diferentes produtos derivados. Assim, na parte mais alta da torre obtêm-se frações leves como gás, nafta e gasolina. Nos estágios intermediários se extraem frações como o querosene e diesel. E no fundo da torre de destilação atmosférica obtêm-se óleo combustível e resíduo atmosférico (RAT).

Enfatiza-se que nesse processo, o RAT, que não é vaporizado nas condições tecnológicas e de operação (temperatura e pressão), é enviado para o processo de destilação a vácuo visando dar continuidade ao refino do petróleo.

O processo de destilação a vácuo é semelhante ao processo de destilação atmosférica. A diferença básica entre os dois consiste no tipo de pressão aplicado ao sistema. Na destilação a vácuo, a pressão aplicada é reduzida permitindo produzir frações de derivados leves. Dentre as frações leves produzidas, o gasóleo destaca-se por ser matéria-prima para a produção de lubrificantes (MAPLES, 2000).

Tanto na destilação atmosférica como na destilação a vácuo ocorre a geração de um subproduto residual que não é vaporizado nas condições operacionais do processo. Esse resíduo pode ser utilizado como asfalto ou como matéria-prima para a produção de óleo combustível.

➤ **Desasfaltação a propano**

Este processo consiste no reaproveitamento do resíduo de fundo proveniente da destilação a vácuo, usando propano à alta pressão como solvente. O subproduto extraído deste processo é um gasóleo de alta viscosidade que, dependendo de suas características físico-químicas e da tecnologia utilizada no processamento, poderá ser usado como asfalto ou óleo combustível (SZKLO E ULLER, 2008).

A operação consiste na interação entre o resíduo resultante da destilação a vácuo e o propano. O resíduo é dissolvido pelo propano, sendo o gasóleo transferido para a parte superior do extrator, e as resinas e asfaltos descem para a parte inferior. A partir daí o propano pode ser condensado e recuperado através de estágios com diferentes pressões e o asfalto recuperado, podendo ser misturado com outros produtos pesados ou utilizado em outros processos da refinaria.

3.2.2 UNIDADES DE CONVERSÃO

As unidades de conversão utilizam processos químicos que visam processar uma fração convertendo-a em derivados. Os processos envolvidos são essenciais por serem capazes de modificar a estrutura molecular de uma determinada fração, focando melhorar sua qualidade, agregando, assim, valor comercial aos derivados. Esses processos estão fundamentados em diversos mecanismos reacionais, tais como: reestruturação molecular, reagrupamento ou craqueamento (SPEIGHT, 2006).

Esses mecanismos envolvem altas temperatura e pressão e, em geral, na presença de catalisadores. Esses processos de conversão podem ser divididos em dois subgrupos: não catalíticos ou catalíticos (ABADIE, 2003).

Ressalta-se que esses processos conferem maior rentabilidade aos produtos, sobretudo quando transformam frações de baixo valor agregado, tais como gasóleos e resíduos, em outras de maiores valores agregados: diesel, querosenes, naftas e gás liquefeito do petróleo (GLP).

Os processos de conversão são: isomerização, coqueamento retardado, hidrocrackeamento catalítico, craqueamento catalítico fluidizado, alquilação e reforma catalítica.

➤ Reforma catalítica

A reforma catalítica utiliza a nafta proveniente das unidades de destilação atmosférica com o objetivo de valorizar as frações leves do petróleo, por meio de reações catalíticas ocorrendo o rearranjo molecular dos hidrocarbonetos. Essa etapa apresenta grande importância por permitir a produção de gasolina de alta octanagem, resultando em diversos tipos de gasolina, tais como a Gasolina *Podium*, *Premium* e Gasolina para exportação (SZKLO e ULLER, 2008).

A nafta da destilação atmosférica tem alta concentração de hidrocarbonetos parafínicos, os quais sofrem reações catalíticas transformando-se em hidrocarbonetos aromáticos. Trata-se de um processo de aromatização de compostos parafínicos e naftênicos, que pode ser orientado visando um dos objetivos (JONES e PUJADÓ, 2008):

- a produção de gasolina com elevada octanagem;
- a produção de compostos aromáticos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) para a síntese posterior de compostos petroquímicos.

Szklo e Uller (2008) enfatizam que a reforma catalítica tem outra vantagem, além da produção de gasolina de alta octanagem, que consiste na produção de *n*-butano, isobutano, GLP e gás hidrogênio. Os produtos da reforma catalítica podem ser diretamente misturados à corrente de gasolina ou ser separado nos compostos: BTEX e outros compostos aromáticos.

➤ **Craqueamento Catalítico Fluidizado – FCC**

As unidades de craqueamento catalítico fluidizado ou FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) são alimentadas por gasóleo da destilação a vácuo, que normalmente constitui de 25 a 35% do volume total de petróleo cru, sendo convertidos em produtos leves. Em algumas refinarias, o resíduo de vácuo é alimentado em unidades de coqueamento retardado e, quando isto ocorre, o gasóleo produzido por essas unidades pode ser carga de alimentação para a FCC (MAPLES, 2000).

Speight (2006) descreve que a redução da atividade catalítica de uma FCC é devido à formação de coque no catalisador durante as reações de craqueamento, sendo necessária a remoção desse coque, a qual pode ser realizada pela combustão na presença de ar sendo a atividade catalítica reestabelecida.

Mariano (2005) descreve que é uma unidade destinada à produção de gasolina de alta octanagem e GLP, sendo o segundo derivado que aparece em maior proporção, convertendo, assim, cortes de petróleos (gasóleos e resíduos) em frações mais leves de maior valor agregado. Em menores rendimentos produz-se o diesel de craqueamento, óleo combustível de craqueamento (óleo decantado/clarificado), gás combustível e ácido sulfídrico (H₂S).

➤ **Alquilação Catalítica**

Essa unidade está voltada para a produção de gasolina com alto índice de octanagem, a partir de isobutano e olefinas geradas nas unidades de FCC, coqueamento retardado e até mesmo frações de outras unidades, como o isobutano produzido na reforma catalítica (SZKLO e ULLER, 2008).

Maples (2000) ressalta que é uma unidade que consiste na síntese molecular de hidrocarbonetos com alta octanagem, maior peso molecular e mais ramificados, a partir de reações de olefinas e isoparafinas. Este processo pode ser realizado através do uso de energia térmica ou de catalisadores, normalmente ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico.

A unidade produz, além da gasolina de alquilação, outras frações, tais como: propano, nafta pesada e *n*-butano de alta pureza. A nafta pesada é direcionada à corrente de gasolina comum, enquanto que os gases podem ser comercializados, separadamente, para usos especiais, ou ser incorporados à corrente de GLP da refinaria (ABADIE, 2003).

➤ **Hidrocraqueamento – HCC**

O hidrocraqueamento ou HCC (*Hydrocatalytic Cracking*) é uma unidade que utiliza o processo de craqueamento catalítico de moléculas em condições operacionais de altas temperaturas e pressões, e excesso de gás hidrogênio (SPEIGHT, 2006).

Esse processo é muito flexível, podendo operar com diversos tipos de cargas, como a nafta, ou mesmo gasóleos pesados ou resíduos leves. O processo é extremamente importante devido à capacidade de craquear frações mais difíceis que não podem ser efetivamente craqueadas em unidades de craqueamento catalítico. Essas frações incluem óleos combustíveis residuais, cru reduzido, destilados médios e óleos cíclicos.

Apesar das vantagens, Jones e Pujadó (2008) argumentam que o processo trabalha com drásticas condições operacionais. Por consequência, os equipamentos necessários para a obtenção das elevadas pressões e temperaturas usadas são caros e de grande porte. Além disso, é necessária a implantação de uma unidade de geração de hidrogênio, cujo consumo no processo é extremamente elevado.

➤ **Coqueamento Retardado**

Essa unidade utiliza um processo de craqueamento térmico, que em condições severas, é capaz de craquear moléculas de cadeias alifáticas e coquear frações aromáticas polinucleadas, resinas e asfaltenos, produzindo nafta, diesel, gasóleo e, principalmente, coque de petróleo. Utiliza como carga o resíduo de vácuo (MAPLES, 2000).

Segundo Szklo e Uller (2008), o coque de petróleo pode ser usado como produto não-energético (excelente material para a produção de eletrodos utilizados pela indústria do alumínio, assim como para uso na siderurgia para obtenção de aços especiais). Ressalta-se que o coqueamento é um dos processos considerados para atender a crescente demanda de óleo diesel no país.

➤ **Isomerização**

Segundo Speight (2006), o processo de isomerização é utilizado para promover alterações na estrutura molecular sem remoção ou adição de átomos na molécula original. Geralmente, parafinas são convertidas em isoparafinas, que possuem maior octanagem. As reações de isomerização ocorrem na presença de catalisadores especiais, temperaturas entre 90 a 200 °C em atmosfera de hidrogênio, reduzindo a formação e deposição de coque.

3.2.3 UNIDADES DE TRATAMENTO

As unidades de tratamento têm por finalidade minimizar as diversas impurezas presentes nas frações leves e pesadas. Essas impurezas podem comprometer a qualidade dos derivados, afetando sua especificação e posterior comercialização. Essas unidades usam processos químicos para garantir estabilidade aos produtos. Dentre as impurezas, os compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, por exemplo, conferem aos derivados propriedades indesejáveis, tais como: acidez, corrosividade, odor desagradável, alteração de cor e formação de compostos poluentes (ABADIE, 2003).

São exemplos de processos de tratamento: dessalinização, tratamento cáustico simples e regenerativo, tratamento Bender e tratamento DEA.

➤ **Dessalinização**

O petróleo cru, após armazenamento em tanques, é encaminhado para a etapa de dessalinização ou dessalgação antes de ser fracionado. Esse processo é importante, pois além de remover os sais presentes no petróleo cru também remove alguns metais e sólidos em suspensão que podem causar danos as unidades de destilação, tais como: deposição nas paredes dos trocadores de calor e corrosão nos equipamentos

(MARIANO, 2005). O processo de dessalinização consiste no aquecimento e homogeneização do petróleo cru com água, na proporção entre 3 a 10% do volume do petróleo. A água dissolve os sais, e posteriormente é separado do petróleo com a utilização de emulsificadores e/ou pela aplicação de potenciais elétricos (JONES e PUJADÓ, 2008).

➤ **Tratamento cáustico simples**

O tratamento cáustico simples utiliza uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) para a extração de impurezas. Por consequência, são removidos compostos ácidos de enxofre, tais como o ácido sulfídrico (H₂S) e mercaptanas de baixo peso molecular. Uma das desvantagens desse processo é a impossibilidade de remover outros compostos sulfurados (MARIANO, 2005).

Outra desvantagem está relacionada ao limite operacional de processamento, com maior eficiência, a qual é restrita as frações mais leves, como gás combustível, GLP e naftas (SZKLO e ULLER, 2008).

➤ **Tratamento cáustico regenerativo**

Esse tratamento consiste na remoção de mercaptanas das frações de hidrocarbonetos de propano e butano. A solução cáustica é misturada aos hidrocarbonetos contendo catalisador específico, na presença de oxigênio, para a remoção de ácidos naftênico e sulfídrico. O catalisador está misturado na solução cáustica e, em presença de oxigênio, promove oxidação das mercaptanas para dissulfetos. A solução cáustica é um conveniente veículo para transporte do catalisador enquanto fornece a alcalinidade requerida pelo processo (JONES e PUJADÓ, 2008).

Esse processo, também, possui limitações operacionais, tendo que trabalhar em condições de temperatura e pressão moderadas. Entretanto, a principal vantagem está

relacionada com a dessulfurização, quando no tratamento do GLP proveniente do FCC ou como adoçamento, no caso do tratamento da nafta de craqueamento e do querosene de aviação (QAV) (MAPLES, 2000).

➤ **Tratamento com DEA**

O tratamento DEA (dietanolamina) é um processo específico para a remoção de ácido sulfídrico (H_2S) das frações gasosas do petróleo: gás natural, gás combustível e GLP. Esse processo pode ser aplicado, também, para remoção de dióxido de carbono (CO_2) que esteja presente na corrente gasosa. Szklo e Uller (2008) salienta que há três categorias gerais de processos usados para remoção de gases ácidos de correntes gasosas: solventes físicos (glicóis ou metanol), solventes químicos (carbonatos de potássio ou aminas) e adsorventes sólidos.

Esse processo tem a vantagem de regeneração da DEA. O enxofre formado no processo pode ser recuperado por meio de uma Unidade de Recuperação de Enxofre. Em unidades de craqueamento catalítico, esse tratamento é obrigatório devido a presença de correntes gasosas com altas concentrações de H_2S (ABADIE, 2003).

3.2.4 PROCESSOS AUXILIARES

A geração de borras oleosas deve ser reduzida na fonte ou eliminada dentro do processo. Incluem as modificações no processo, melhorias na matéria-prima por purificação (óleos mais leves geram menos borras oleosas), melhorias nas práticas de gerenciamento, aumento da eficiência dos equipamentos e reciclagem dentro do processo (BARTILUCCI, KARSNER e TRACY, 1989).

A Associação Internacional para Conservação Ambiental da Indústria do Petróleo (*International Petroleum Industry Environmental Conservation Association* –

IPIECA) identificou a origem dos principais resíduos oleosos da indústria de petróleo, conforme apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Característica de borras oleosas e suas respectivas origens

Característica de borras oleosas	Origens
Resíduos oleosos de limpeza de tanques de petróleo cru e derivados.	Tanques de armazenamento em refinarias. Ocorre maior geração de borras oleosas em tanques de petróleo cru e derivados escuros (óleos combustíveis, cimento asfáltico do petróleo, entre outros).
Resíduos oleosos de separadores de água e óleo (SAO).	Borras oleosas geradas nas instalações de tratamento de efluentes.
Resíduos de limpeza de caixa e canaletas de tratamento de efluentes.	Borras oleosas provenientes dos equipamentos da estação de tratamento de efluentes, tais como flotores a ar dissolvido.
Resíduos oleosos salino.	Borras oleosas geradas nas dessalgadoras (provenientes da dessalinização).
Resíduos de limpeza de equipamentos em geral.	Borras oleosas provenientes de limpeza de equipamentos, tais como torres de destilação, unidades de craqueamento, hidrotreatamento, reforma catalítica, isomerização, alquilação, entre outros.
Resíduos de coque.	Provenientes do processo de coqueamento retardado.

Fonte: Adaptado de IPIECA, 2004

Os processos auxiliares são constituídos por operações de suporte indispensáveis as unidades ligadas diretamente com a produção de derivados. Essas operações serão descritas a seguir.

➤ **Tratamento de efluentes**

A operação do refino de petróleo demanda grandes volumes de água (MARIANO, 2005). Em uma refinaria, quatro tipos distintos de efluentes são gerados; águas de refrigeração, águas de processo, águas pluviométricas contaminadas coletadas pela área de processo, e os efluentes sanitários.

As refinarias geralmente usam tratamento primário e secundário de seus efluentes. O tratamento primário compreende a segregação da água, óleo e sólidos em dois estágios. No primeiro estágio, um separador água-óleo (SAO) é usado, permitindo que o óleo fique livre no sobrenadante, podendo ser removido (JONES e PUJADÓ, 2008).

Um funil coletor de sólidos sedimentáveis permite remover os sólidos depositados no fundo do SAO. O segundo estágio envolve métodos físicos ou químicos para promover a separação dos óleos emulsionados no efluente. Os métodos físicos podem incluir o uso de uma série de tanques de decantação ou de flutuadores a ar induzido. Agentes coagulantes, tais como hidróxido férrico ou hidróxido de alumínio podem ser usados com o objetivo de flocular as impurezas.

No tratamento secundário, o óleo dissolvido e outros compostos orgânicos são metabolizados por micro-organismos sob condição aeróbia requerendo a adição de oxigênio, que pode ocorrer a partir de diversas técnicas, incluindo o uso de unidades de lodo ativado e filtros biológicos. O tratamento secundário gera um resíduo de biomassa, que é tratado sob anaerobiose e depois desidratado, antes de ser descartado.

Os resíduos gerados na estação de tratamento de efluentes podem ser classificados como perigosos, tais como: sobrenadante do flutuador, borra oleosa do separador água-óleo, borra oleosa dos separadores gravitacionais, borra oleosa do tratamento primário e os resíduos sedimentados dos tanques de decantação.

➤ **Tratamento de gás e recuperação de enxofre**

Em diversas correntes das unidades de processos das refinarias, o enxofre é removido. As restrições ambientais em relação aos teores de enxofre nos derivados vêm aumentando, conseqüentemente unidades específicas para o tratamento e a recuperação

do enxofre estão sendo requeridas pelas refinarias. O enxofre produzido nessas unidades poderá estar no estado sólido ou líquido, dependendo da demanda do mercado, e deverá ter, no mínimo, 99,5% em peso de pureza.

Atualmente, também, é interessante para as refinarias recuperar o enxofre elementar, pois o mesmo pode ser comercializado com outras indústrias que o utilizam como insumo. Entretanto, antes que o mesmo possa ser recuperado é preciso que seja separado do gás combustível gerado em diversas etapas do refino, dentre elas: hidrotratamento, coqueamento e craqueamento catalítico.

Segundo Szklo e Uller (2008), o método mais utilizado para a recuperação do enxofre elementar é a combinação do processo Claus com o processo Beaven. O processo Claus é responsável pela retirada de cerca de 90% do enxofre elementar e consiste basicamente na combustão parcial da corrente gasosa que contenha o gás sulfídrico, gerando óxidos de enxofre (SO_x), que posteriormente reagirá com um catalisador de bauxita, a fim de se produzir o enxofre elementar. Parte do enxofre restante pode ser removida por meio do processo Beaven, no qual a corrente de ácido sulfídrico que sai do processo Claus, é induzida a reagir com uma solução de quinona, sendo retirada mais uma fração de enxofre elementar.

➤ ***Blowdown***

É um sistema de drenagem de águas contaminadas e ventilação de gases. O objetivo é coletar a água contaminada e enviá-la para a estação de tratamento de efluentes. Esse processo, também, inclui a circulação dos gases produzidos pelas unidades de separação e conversão do petróleo, enviando-os para unidade de tratamento de gases e para os *flares*.

➤ **Formulação de combustíveis**

Ocorre em tanques específicos para o processo, sendo considerada a última etapa do refino de petróleo. Nessa etapa, por meio da mistura de produtos, as especificações necessárias são atingidas para todos os produtos. Assim, são verificados e corrigidos parâmetros como o conteúdo de enxofre, viscosidade, pressão de vapor, peso específico e octanagem.

➤ **Armazenamento em tanques**

Os tanques de estocagem são utilizados por toda planta de refino, tanto para armazenar o petróleo cru no início do processo, quanto os produtos derivados. Além de armazenar, os tanques também têm por finalidade controlar a temperatura dos produtos que serão utilizados nas etapas de refino.

As causas da geração de borras oleosas nos tanques de armazenamento estão associadas a vários fatores, tais como: baixa turbulência; aumento na viscosidade; baixa velocidade de enchimento do tanque; condições climáticas; falta de isolamento térmico; perda de calor; teor de parafinas de alto peso molecular; qualidade do óleo; tempo de armazenamento; temperatura de armazenamento; e sólidos da formação produtora (KRIIPALU, MARQUES e MAASTIK, 2008).

Os tanques merecem atenção especial, pois representam grandes riscos ambientais caso ocorram rachaduras em sua superfície ou caso o sistema não esteja hermeticamente isolado, garantindo que fique estanque durante os repetitivos processos de enchimento e esvaziamento dos mesmos.

As rachaduras e fissuras de fundo merecem uma atenção ainda maior, pois existe a tendência de deposição e acumulação de uma lama composta de metais, areia, água, cera e óleos emulsionados, os quais podem levar a corrosão. Dependendo do tipo de

petróleo e dos processos pelo qual passou, também pode haver resíduos de chumbo nesta lama, bem como fenóis e outros metais pesados.

Vidales *et al.* (2008) patentearam um método para a fluidização de borras oleosas em tanques de armazenamento de petróleos leves ($^{\circ}\text{API}>35$), médios ($18<^{\circ}\text{API}<35$) ou pesados ($^{\circ}\text{API}<18$).

➤ **Torres de resfriamento**

O objetivo das torres de resfriamento nas refinarias é diminuir a temperatura da água utilizada para refrigerar as demais etapas do processo. A efetividade do funcionamento das torres depende do volume de água aquecida pelos processos e do controle de injeção de ar nas mesmas. Parte da água evapora devido às altas temperaturas, sendo o restante encaminhado para o sistema *blowdown* e então para a estação de tratamento de efluentes.

CAPÍTULO 4

BORRA OLEOSA E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

4.1 O PARQUE DE REFINO BRASILEIRO

A exploração de petróleo no Brasil iniciou-se em 1938, marcada pela perfuração do poço nº. 163, em Lobato (Salvador-BA), pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), e sob supervisão do Conselho Nacional de Petróleo (CNP) (CARDOSO, 2006).

Em decorrência do grande racionamento de combustíveis decorrente da segunda guerra mundial, aliado aos pequenos investimentos privados na área do petróleo, um forte movimento nacionalista tomou conta do país e, em outubro de 1953, a PETROBRAS iniciou suas atividades com o acervo recebido do antigo CNP, que manteve sua função fiscalizadora sobre o setor. A PETROBRAS foi criada pelo governo com o intuito de atender às necessidades do mercado brasileiro que não eram preenchidas pelo setor privado (TAVARES, 2005).

Em 1956, o refino é incluído entre as atividades definidas como monopólio estatal. Desde os seus primeiros anos, a PETROBRAS se projetou pela instalação de um parque nacional de refino, visando à redução das importações podendo produzir internamente o que no passado se comprava no exterior.

O aumento da oferta de petróleo da Bacia de Campos implicou em grandes investimentos nas refinarias brasileiras para processarem esse tipo de petróleo, que tem

a característica de ser pesado e gerar muita quantidade de resíduos. Szklo e Uller (2008) enfatizam que, nas últimas duas décadas, as refinarias brasileiras focaram seus investimentos em unidades de conversão para processar petróleos pesados e produzir derivados de maior valor agregado. Essas modificações tecnológicas aumentaram a produtividade das refinarias produzindo derivados leves, e reduzindo a geração de óleo combustível e resíduos pesados.

A PETROBRAS vem investindo desde 2001 em um programa de modernização de suas refinarias, visando à construção de novas unidades de conversão para melhorar a qualidade de seus produtos e ampliar a capacidade de processamento (TAVARES, 2005). O atual parque de refino da estatal tem condições de processar petróleos pesados oriundos da Bacia de Campos, como Cabiúnas (19 °API) e Marlim (19 °API) (SZKLO e ULLER, 2008).

De acordo com dados da ANP, o Brasil possui 16 refinarias. Em 2009, as refinarias nacionais – não incluindo a Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX) – somaram uma capacidade de refino de 332,7 mil m³/dia. Destas refinarias, 12 pertencem à PETROBRAS e responderam por 98,1% da capacidade total. As quatro privadas eram Manguinhos (RJ), Ipiranga (RS), Univen (SP) e Dax Oil (BA). A REPLAN (SP) era a refinaria brasileira com a maior capacidade instalada: 66 mil m³/dia ou 19,8% do total nacional. As refinarias da Região Sudeste responderam por 207,3 mil m³/dia ou 62,3% da capacidade total do País (ANP, 2010).

No ano de 2009, foram processados pelas refinarias brasileiras 659,1 milhões de barris de petróleo (1,8 milhão de barris/dia), sendo 1,8% superior ao do ano anterior. Do total processado, 76,6% foi petróleo nacional e 21,4% importado (ANP, 2010).

O Plano de Negócios da PETROBRAS para o período 2009-2013 projeta investimentos de US\$ 47,8 bilhões para a área de Abastecimento e Refino, no qual visa ampliar a capacidade de refino da companhia para atingir a auto-suficiência na produção dos diversos produtos comercializados. A empresa investirá 73% do total na área de refino, 12% em petroquímica, 8% em dutos e terminais e 7% no transporte marítimo. Para ampliar a capacidade de refino, a PETROBRAS está construindo quatro novas refinarias: Abreu e Lima (Pernambuco), Clara Camarão (Rio Grande do Norte), Premium I (Ceará) e Premium II (Maranhão). Nas refinarias existentes estão previstas obras de modernização para atingir as metas de produção de diesel e gasolina com menor teor de enxofre, além de investimentos em dutos e terminais. Com os investimentos na área de refino, a carga de petróleo processada nas refinarias do país deverá passar dos atuais 1,791 milhão de barris para 2,270 milhões em 2013 e 3,012 milhões em 2020, com um aumento médio anual de 4,8% (BRANCO, GOMES e SZKLO, 2010; LIMA e SCHAEFFER, 2011).

4.2 PONTOS DE GERAÇÃO DE BORRAS OLEOSAS

O petróleo e os seus derivados estão entre os principais poluentes do meio ambiente, assim como, os metais pesados, organoclorados e outros compostos orgânicos voláteis (LADISLAO, 2008). A indústria do petróleo tem problemas constantes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refino, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (ZUBAIDY e ABOUELNASR, 2010).

De acordo com o Anuário Estatístico da ANP, em 2009 a capacidade efetiva de refino instalada no mundo foi de 90,7 milhões de barris/dia, entretanto a produção mundial de petróleo foi de apenas 79,9 milhões de barris/dia. O processamento desse

volume de petróleo deve gerar 1,198 milhão de barris/dia de borras oleosas, o que corresponde a 1,5% do total produzido. Os Estados Unidos mantiveram o primeiro lugar no *ranking* de capacidade mundial de refino (19,5% do total), seguidos de China (9,5%), Rússia (6,2%), Japão (5,1%) e Índia (3,9%). Juntos, esses cinco países responderam por 44,3% da capacidade mundial de refino, após um crescimento de 3,6% em relação a 2008. O Brasil alcançou o 10º lugar entre os países com a maior capacidade de refino, com 2,1 milhões de barris/dia ou 2,3% da capacidade mundial (ANP, 2010; FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010).

Para registro da geração dos resíduos, as empresas devem realizar o Inventário de Resíduos, conforme estabelecido na resolução CONAMA nº. 313/2002 (CONAMA, 2002). Neste documento deve conter informações técnicas sobre a quantidade gerada, as características e os métodos de destinação. Esse instrumento serve para quantificar o volume de seus resíduos, como por exemplo, as borras oleosas, geradas nas refinarias.

De acordo com Alves e Holanda (2005), a unidade de Negócios de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas (PETROBRAS/UN-SEAL), em 2003, gerou 500 m³/mês de borras oleosas as quais foram dispostas em diques contendo solo sem impermeabilização e provavelmente com possibilidade de atingir o lençol freático. Essas borras oleosas foram provenientes de separadores água e óleo (SAO), no transbordo de carros a vácuo e na limpeza de tanques e vasos das estações coletoras.

Para quantificar a geração de borras oleosas em uma refinaria, deve-se estimar a densidade do petróleo, a qual está diretamente relacionada a sua composição e viscosidade. Szklo e Uller (2008) apresentam 6 classes de petróleos: parafínica (óleos leves); parafínica-naftênica; naftênica; aromática intermediária (pesados); aromática-

naftênica; e aromática-asfáltica. Essas classes foram baseadas no °API e teor de enxofre do petróleo.

Aires (2002) avaliou doze amostras de petróleo brasileiro, considerando petróleos pesados e leves escolhidos de forma aleatória, e obteve uma densidade média de 0,8806 ton/m³. O mesmo autor apresentou três percentuais de geração de borras oleosas geradas com base nas cargas de petróleo processadas: 0,1% (baixa geração de borras oleosas – petróleos leves), 0,5% (geração intermediária) e 1,5% (alta geração – petróleos pesados).

Considerando a capacidade de refino, em 2009, foi possível estimar a geração de borras oleosas para as refinarias brasileiras, conforme apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Estimativa da geração de borras oleosas nas refinarias do Brasil

Refinarias	Capacidade de refino ^(a) (m ³ /dia)	Carga processada ^(a) (m ³ /dia)	Borras oleosas em relação ao percentual de carga processada ^(b) (m ³ /dia)		
			0,1%	0,5%	1,5%
Ipiranga (RS)	2.700	2.179	2,2	10,9	32,7
LUBNOR (CE)	1.300	961	1,0	4,8	14,4
RECAP (SP)	8.500	6.630	6,6	33,2	99,5
REDUC (RJ)	38.500	33.272	33,3	166,4	499,1
REFAP (RS)	30.000	26.607	26,6	133,0	399,1
REGAP (MG)	24.000	22.858	22,9	114,3	342,9
REMAN (AM)	7.300	6.512	6,5	32,6	97,7
REPAR (PR)	35.000	30.029	30,0	150,1	450,4
REPLAN (SP)	66.000	55.029	55,0	275,1	825,4
REVAP (SP)	40.000	38.899	38,9	194,5	583,5
RELAM (BA)	44.500	35.161	35,2	175,8	527,4
RPBC (SP)	27.000	26.388	26,4	131,9	395,8
Guamaré (RN)	4.328	1.484	1,5	7,4	22,3
Univen (SP)	1.100	1.094	1,1	5,5	16,4
Dax Oil (BA)	275	---	---	---	---
Total	332.703	287.106	287	1.436	4.307

^(a) Fonte: Anuário estatístico da ANP, 2010

^(b) Volume de borras oleosas estimadas a partir da carga processada de cada refinaria

A REPLAN foi a refinaria que processou a maior quantidade de petróleo no País: 55.029 m³/dia ou 19,3% do volume total processado. Na sequência vem a REVAP (13,3%), RELAM (12,4%), REDUC (11,7%), REPAR (10,6%), REFAP (9,4%), RPBC (9,3%), REGAP (8%) e as outras representando 6,6%. Mesmo considerando a visão otimista em que a geração de borras oleosas represente 0,1% da carga processada, o volume diário de 287 m³ de borras oleosas é considerável. Esses dados reforçam a necessidade de apresentar uma metodologia eficiente para o tratamento de borras oleosas.

Os resíduos sólidos gerados nas refinarias de petróleo são provenientes dos diversos processos de refino, do manuseio de petróleo nas unidades produtivas, bem como do tratamento de efluentes. É importante frisar que são produzidos resíduos perigosos e não perigosos nas refinarias, porém ambos precisam ser gerenciados adequadamente (MARIANO, 2005).

As borras oleosas são geradas: em separadores de água-óleo (nas estações de tratamento de efluentes); em vazamentos acidentais; na limpeza dos diversos equipamentos utilizados na separação, conversão e tratamento de petróleo; e em tanques de armazenamento de petróleo cru e derivados escuros como óleos lubrificantes, óleos combustíveis e cimento asfáltico do petróleo (BHATTACHARYYA e SHEKDAR, 2003; KRIIPSALU, MARQUES e MAASTIK, 2008).

Enfatiza-se que nos tanques de estocagem são os pontos de maior geração de borras oleosas com maior teor de óleos e graxas, enquanto nas estações de tratamento de efluentes as borras oleosas geradas têm maior teor de água. Durante a limpeza dos equipamentos, as borras oleosas extraídas possuem maior teor de sedimentos e metais pesados devido à presença de catalisadores.

De acordo com a norma NBR ISO 10.004, os resíduos perigosos do refino de petróleo são gerados sob a forma de sobrenadantes, sólidos emulsionados, lodos, sedimentos, resíduos, borras e catalisadores gastos (ABNT, 2004a). Segundo Alshammari *et al.* (2008), os catalisadores usados nas refinarias são compostos a base de metais como platina, cobalto, cobre, molibdênio, ferro, zinco, níquel, alumínio e outros materiais inertes. Dentre os resíduos perigosos, as borras oleosas têm destaque por serem os resíduos mais significativos e apresentarem elevada toxicidade.

Esses resíduos quando dispostos de forma inadequada podem comprometer a qualidade do solo, águas superficiais e subterrâneas, podendo indicar concentrações de contaminantes acima dos limites máximos estabelecidos pelas resoluções CONAMA n.º 420/2009 (CONAMA, 2009) e n.º 357/2005 (CONAMA, 2005), respectivamente. Portanto, o tratamento desses resíduos é essencial para atender à Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei Federal n.º 12305, de 02/08/2010 – BRASIL, 2010b).

4.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE BORRAS OLEOSAS

Nas borras oleosas, a fase aquosa varia de 30-90%, na qual cerca de 50% na superfície e de 2% em amostras coletadas em maior profundidade. A concentração de sedimentos varia de 4-7%, sendo constituídos principalmente de halita, calcita, caulinita e quartzo. A outra fração da borra corresponde à fase oleosa, composta por hidrocarbonetos, que variam de 5-60%. Nessa fase, encontram-se 40-60% de hidrocarbonetos parafínicos, 25-40% de aromáticos, 10-15% de resinas e 10-15% de asfaltenos. Entre os aromáticos, destacam-se compostos orgânicos voláteis como benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) e hidrocarbonetos policíclicos

aromáticos (HPA), principais responsáveis pela periculosidade das borras oleosas (XIA *et al.*, 2006; MONTEIRO *et al.*, 2007; SHIE *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2006).

As normas técnicas auxiliam na identificação dos constituintes das borras oleosas, seguindo-se todo o ciclo desde a amostragem (NBR ISO 10007), solubilização do extrato lixiviado (NBR ISO 10005) e extrato solubilizado (NBR ISO 10006). Os resultados analíticos permitem classificar as borras oleosas conforme a norma NBR ISO 10004, os quais indicam as borras oleosas como classe I (perigoso) devido à presença de componentes tóxicos, tais como HPA e BTEX.

De acordo com a norma NBR ISO 10004, os resíduos são classificados nas categorias apresentadas na Tabela 4.2. A periculosidade dos resíduos é definida em função de suas propriedades físicas, químicas ou patogênicas, que podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente.

Tabela 4.2: Classificação dos resíduos de acordo com a periculosidade

Resíduos	Características
Classe I	Perigoso, inflamável, reativo, corrosivo, tóxico ou patogênico.
Classe II A	Não-inertes: podem ter propriedades de biodegradabilidade, solubilidade em água e combustibilidade.
Classe II B	Inerte: não apresentam risco de inflamabilidade, corrosividade, combustibilidade e quando solúvel em água não afeta os padrões de potabilidade.

Fonte: ABNT, 2004a

A norma NBR ISO 10004 cita um tipo de borra oleosa com código de identificação K170 e a seguinte descrição: borra clarificada do resíduo do tanque de óleo e/ou sólidos dos separadores/filtros de linha das operações de refino de petróleo. Essa classificação se deve à presença dos seguintes compostos tóxicos: benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a) antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno,

3-metilbenzilciclopentaaantraceno, 7,12-dimetilbenzo(a)antraceno, entre outros compostos tóxicos. Entretanto, nas atividades da indústria do petróleo são gerados outros tipos de borras oleosas.

Na caracterização de borras oleosas devem ser quantificados parâmetros como: pH; teor de sólidos; fósforo total; nitrogênio total; carbono total; enxofre; metais (As, Pb, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Zn, V, Hg); hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA); hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP); benzeno, tolueno, etil-benzeno, xilenos (BTEX) (ABNT, 2004; SW-846-USEPA). Esses parâmetros são relevantes para correlacioná-los com as especificidades de cada tecnologia. Por exemplo, borras oleosas contendo alta concentração de enxofre, cromo, chumbo, mercúrio, HPA e BTEX não podem ser tratadas pelos processos térmicos como incineração, co-processamento em fornos de clinquerização, liquefação por micro-ondas, destilação destrutiva e conversão a baixa temperatura.

4.4 IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS PELA DISPOSIÇÃO INADEQUADA DE BORRAS OLEOSAS

A utilização de combustíveis fósseis é uma das maiores causas da poluição atmosférica, aquática e terrestre. A queima dos derivados do petróleo usados para a geração de energia elétrica, produção de materiais metalúrgicos e químicos, alimentação em fornos e combustíveis para máquinas diversas, resulta na emissão de poluentes atmosféricos ocasionando problemas sérios como o aquecimento global, chuvas ácidas, efeito estufa, aumento do nível do mar e o comprometimento da biodiversidade (MARIANO, 2005).

Os resíduos de borras oleosas devem ser minimizados por meio da redução na fonte, reutilização ou reciclagem, conforme orienta a política dos 3 R's (redução, reutilização e reciclagem) oficializada na Agenda 21, a qual apresenta um planejamento estratégico para o século XXI, promovendo mecanismos de parcerias entre governos e sociedades, e fornecendo um guia para as ações governamental que almejam o desenvolvimento protegendo o meio ambiente. A Agenda 21 é um planejamento do futuro com ações de curto, médio e longo prazo, apresentando um guia de ações concretas, com metas, recursos e responsabilidades definidas (GARCIA e LA ROVERE, 2011).

Nos últimos anos ocorreu um crescente interesse na prevenção da poluição ambiental, minimização de resíduos e desenvolvimento sustentado. 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. Essas ações vêm sendo desenvolvidas em parcerias ou convênios com centros de pesquisas, instituições de ensino e órgãos de proteção ambiental, com o objetivo de encontrar novas alternativas para a deposição de seus resíduos. O efeito sinérgico resulta em benefícios para o meio ambiente e sociedade, visto que há a formação, capacitação e qualificação de profissionais, melhoria de instalações físicas, laboratoriais e financiamento de projetos direcionados a aplicação industrial e geração de novas oportunidades no âmbito profissional (AL-FUTAISI *et al.*, 2007).

Os efeitos causados pelos resíduos de petróleo impactam na flora e fauna por ação física (redução da luminosidade), química (alteração do pH, diminuição do oxigênio dissolvido e quantidade de alimento disponível) e toxicológica (alta

concentração de substâncias nocivas aos organismos). Os acidentes de derramamento de petróleo por navios petroleiros e a disposição de tais resíduos em solo são exemplos históricos das agressões ao meio ambiente (LADISLAO, 2008).

De acordo com Mariano (2005), o petróleo brasileiro está agrupado em dois conjuntos distintos: óleos com teor de hidrocarbonetos saturados acima de 55%, que apresentam valores de °API superiores a 29; e óleos com °API inferior a 29 e possuem uma composição em 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 são maiores com os hidrocarbonetos mais leves, como parafinas de C₁₂ a C₁₄ pelo fato de serem mais solúveis. Assim, defini-se que os óleos leves e os derivados têm, principalmente, os efeitos químicos e toxicológicos sobre as comunidades biológicas, enquanto que óleos pesados têm efeitos físicos.

Os metais pesados constituintes de borras oleosas são, também, fontes de contaminação do solo e das águas. O Decreto nº. 4.136, de 20 de fevereiro de 2002, dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis às infrações às regras de prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional. As multas variam de R\$ 1.000 a R\$ 7.000.000 (BRASIL, 2002b).

A alta reatividade e a indestrutibilidade dos metais pesados são as principais características desses compostos tóxicos, e o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Esses podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais, acumulando-se em todos os organismos que fazem parte da cadeia alimentar do homem, tornando-os tóxicos e perigosos. Os elementos químicos mais perigosos ao

homem são o mercúrio, cádmio, chumbo, zinco, níquel, cobre, arsênio, cromo e cobalto (GUSTI, 2009).

Os sais presentes nas borras oleosas podem levar à salinização, que é a degradação do solo, afetando a germinação e a densidade das culturas vegetais, bem como seu desenvolvimento vegetativo, reduzindo sua produtividade e, nos casos mais sérios, acarretando em morte generalizada das plantas (ALSHAMMARI *et al.*, 2008).

4.5 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NO CONTEXTO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

O meio ambiente vem se degradando constantemente devido ao aumento da quantidade de resíduos perigosos gerados em diversos processos industriais. O manejo racional dos resíduos é uma questão importante para a manutenção da qualidade do meio ambiente, visando o alcance de um desenvolvimento sustentável e ambientalmente saudável em todo o mundo (GUERIN, 2008).

O controle rigoroso da geração, armazenamento, tratamento, reciclagem e reutilização, transporte, recuperação e disposição final dos resíduos perigosos é de elevada importância para a proteção ambiental. A prioridade no manejo de resíduos perigosos consiste na sua minimização, incluindo mudanças nos processos industriais, por meio de mecanismos de prevenção à poluição e de tecnologias sustentáveis (GUSTI, 2009).

O Brasil possui legislações e normas específicas para tratar a questão dos resíduos. A Constituição Brasileira (BRASIL, 1988a), em seu Artigo 225, dispõe sobre a proteção ao meio ambiente. Outras leis tratam do assunto, como a Lei n.º 6.938 (BRASIL, 1981), que estabelece a Política Nacional de Meio Ambiente; a Lei n.º 6.803

(BRASIL, 1980), que dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial em áreas críticas de poluição; a Lei n.º 12.305 (BRASIL, 2010b), que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; o Decreto n.º 7.404 (BRASIL, 2010a), que cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa; e as Resoluções do CONAMA.

O manejo e a disposição final dos resíduos industriais devem obedecer aos princípios do “poluidor-pagador” e o “protetor-recebedor”, que constam na Lei n.º 12.305 (BRASIL, 2010b). Assim, cada gerador é responsável pelo manuseio, armazenamento, transporte, tratamento e destino final adequado de seu resíduo. Os Estados brasileiros fiscalizam os geradores de resíduos perigosos por meio de seus órgãos de controle ambiental estaduais, que os exigem sistemas de gerenciamento de resíduos.

O artigo 42, da Lei n.º 12.305, estabelece que o poder público poderá instituir medidas indutoras e linhas de financiamento para atender, prioritariamente, as iniciativas de: I) prevenção e redução da geração de resíduos sólidos no processo produtivo; VII) desenvolvimento de pesquisas voltadas para tecnologias limpas aplicáveis aos resíduos sólidos; VIII) desenvolvimento de sistemas de gestão ambiental e empresarial voltados para a melhoria dos processos produtivos e ao aproveitamento dos resíduos. E o artigo 44 reforça, ainda, que a União, os Estados, o Distrito Federal e os Municípios, no âmbito de suas competências, poderão instituir normas com o objetivo de conceder incentivos fiscais, financeiros ou creditícios para indústrias e entidades dedicadas à reutilização, ao tratamento e à reciclagem de resíduos sólidos produzidos no território nacional (BRASIL, 2010b).

Crelier e Dweck (2009) afirmam que o gerenciamento das borras oleosas baseia-se na minimização dos resíduos e na recuperação energética. Pinheiro e Holanda (2009) orientam que primeiramente é necessário evitar a geração do resíduo (redução na fonte); em segundo lugar verifica-se a aplicabilidade do resíduo como um produto (reutilização); e, em terceiro lugar, avaliar o aproveitamento desse resíduo como matéria-prima para um processo industrial (reciclagem).

4.6 REDUÇÃO, REUTILIZAÇÃO E RECICLAGEM DOS RESÍDUOS

O gerenciamento de resíduos deve-se focar na minimização da geração e se baseia na adoção de mecanismos que visem à redução da quantidade e/ou toxicidade dos resíduos. De acordo com Azevedo (2003), a série de normas ISO 14000 integra princípios de desenvolvimento econômico fundamentado em um sistema de mercado livre, incentivando a auto organização e auto regulação de mecanismos de conservação ambiental, constituindo-se em uma série de padrões e documentos de referência com os objetivos de reduzir a carga ambiental global de um processo, estimular o uso de novos materiais, desenhar produtos que facilitem sua reciclagem, melhorar o *design* de processos para otimizar sua performance ambiental e aperfeiçoar a logística de cada etapa do ciclo de vida do produto (GUERIN, 2008).

A capacitação tecnológica inclui recursos materiais e intangíveis que a empresa desenvolve ou adquire externamente, como equipamentos, atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação (PD&I), formação de recursos humanos, engenharia associada ao processo produtivo e aquisições de conhecimentos tecnológicos e organizacionais.

A alínea III, inciso 2º, artigo 38 da Lei 12.305 de 02/08/2010 reporta que as pessoas jurídicas devem adotar medidas destinadas a reduzir o volume e a periculosidade dos resíduos sob sua responsabilidade, bem como a aperfeiçoar seu gerenciamento (BRASIL, 2010b).

As técnicas de minimização de resíduos têm-se mostrado economicamente vantajosas, visto que resultam na redução dos custos de gerenciamento, transporte, tratamento e destinação final de resíduos.

De acordo com Zubaidy e Abouelnasr (2010), a reutilização envolve técnicas que permitem o reuso do resíduo, permitindo o seu aproveitamento nas condições em que é descartado, sem que o mesmo seja submetido a um tratamento que altere as suas características físico-químicas. A reutilização interna permite o reprocessamento das borras oleosas nas próprias refinarias através das linhas de reciclo ou “sloop”.

A reciclagem compreende técnicas que processam industrialmente o resíduo de modo a alterar as suas características físico-químicas, e que viabilizem o seu aproveitamento. A reciclagem pode ser interna ou externa ao seu processo gerador. A reciclagem externa consiste no tratamento das borras oleosas por meio das tecnologias que serão apresentadas no Capítulo 5.

A recuperação dos constituintes das borras oleosas que apresentem valor econômico é uma das formas mais atraentes de solução dos problemas de gerenciamento desses resíduos, tanto do ponto de vista empresarial, como dos órgãos estaduais de proteção ao meio ambiente, pois diminui a quantidade de borras oleosas dispostas inadequadamente, além de contribuir para a conservação dos recursos naturais, minimizando a utilização das fontes não renováveis (RUFFINO e ZANETTI, 2008).

As tecnologias de reciclagem de borras oleosas utilizadas têm impactos ambientais e sociais significantes, os quais são avaliados conjuntamente com os custos econômicos do projeto de tratamento. Entretanto, dado os diversos tipos de borras oleosas, não existe uma tecnologia pré-estabelecida, sendo necessária a realização de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis.

O sucesso dos projetos de preservação ambiental está na sua sustentabilidade econômica. Neste sentido o fomento ao desenvolvimento tecnológico e a inovação dos processos de redução, reutilização e reciclagem de borras oleosas se fazem necessários para o cumprimento da legislação, e a promoção dos princípios do desenvolvimento sustentável.

CAPÍTULO 5

TECNOLOGIAS APLICÁVEIS ÀS BORRAS OLEOSAS

O tratamento de resíduos oleosos tem como foco principal a prevenção da contaminação do solo visando à manutenção de sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, que são bens públicos e reservas estratégicas para o abastecimento público e o desenvolvimento sustentável.

A análise das soluções tecnológicas aplicadas ao tratamento de resíduos de borras oleosas inicia-se com o mapeamento das tecnologias existentes, as quais serão apresentadas neste Capítulo. As tecnologias foram encontradas por meio de pesquisas em dissertações de mestrado, teses de doutorado, artigos científicos, patentes, relatórios técnicos e experiência profissional de campo.

5.1 HISTÓRICO DO TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO FINAL DE BORRAS OLEOSAS

Na década de 1950, a inexistência de tecnologias para o tratamento de borras oleosas geradas pela indústria do petróleo resultou na destinação inadequada dos resíduos, causando a disposição em lagoas ou diques sobre o solo sem impermeabilização. Em alguns casos, as borras eram acondicionadas em tambores e depois enterrados, agravando os riscos ambientais que esses resíduos poderiam trazer ao meio ambiente (MARIANO, 2005).

Nestas áreas contaminadas, os hidrocarbonetos no solo impactaram os aquíferos subterrâneos devido à liquefação das borras, seguida de percolação e infiltração das

águas pluviais. Os principais contaminantes são hidrocarbonetos alifáticos, HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e metais pesados (AL-FUTAISI *et al.*, 2007).

Os princípios da sustentabilidade que surgiram a partir da década de 1960 resultaram em aumento da produção vinculado à melhoria dos indicadores sociais e ambientais. A crise do petróleo na década de 70 implicou na utilização de resíduos oleosos para suprir as demandas de energia (CARDOSO, 2006).

Como exemplo, a indústria cimenteira substituiu os derivados de petróleo por resíduos que apresentassem poder calorífico equivalente aos insumos tradicionalmente utilizados. Nesse período surgiram os estudos de viabilidade técnico-econômica para a utilização de resíduos como combustíveis em fornos de clínquerização nos Estados Unidos, Europa e Brasil (ROCHA, LINS e SANTO, 2011).

Nos anos 80, o agravamento da disposição inadequada dos resíduos industriais implicou na regularização, controle da geração e destinação adequada desses poluentes. A conscientização dos problemas ambientais resultou em novas posturas pelo setor industrial em relação ao seu gerenciamento (GARCIA e LA ROVERE, 2011).

Atualmente existem muitos processos físicos, físico-químicos e biológicos aplicáveis às borras oleosas, tais como: aterros industriais, incineração, coprocessamento em fornos de clínquerização, dessorção térmica, plasma térmico, liquefação por micro-ondas, centrifugação, destilação destrutiva, conversão a baixa temperatura, incorporação em materiais cerâmicos, desenvolvimento de materiais impermeabilizantes, encapsulamento, *landfarming*, biopilhas e biorreatores.

Os aterros industriais são métodos de disposição final. A incineração, dessorção térmica e plasma térmico são tecnologias de destruição térmica da matéria orgânica. A

conversão a baixa temperatura, liquefação por micro-ondas, centrifugação e destilação destrutiva são tecnologias de reciclagem que permitem extrair óleos comercializáveis. O coprocessamento, encapsulamento, incorporação em materiais cerâmicos, em impermeabilizantes e encapsulamento são tecnologias de utilização da matéria orgânica para fabricação de produtos. O *landfarming*, biopilhas e os biorreatores são tecnologias biológicas para o tratamento de borras oleosas misturadas com solos contaminados. Esses processos serão detalhados a seguir.

5.2 MAPEAMENTO DAS TECNOLOGIAS APLICÁVEIS ÀS BORRAS OLEOSAS

5.2.1 ATIVIDADES DE COLETA, ARMAZENAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E TRANSPORTE DE BORRAS OLEOSAS

As atividades de coleta, armazenamento, caracterização e transporte de borras oleosas são fundamentais para a escolha da tecnologia, sobretudo quando se deseja recuperar hidrocarbonetos comercializáveis de borras oleosas (KRIIPSALU, MARQUES e MAASTIK, 2008).

As borras oleosas podem ser coletadas em tanques, equipamentos do refino ou estações de tratamento de efluentes por meio de caminhões a vácuo que succionam os resíduos oleosos para posterior descarregamento. Após a coleta no local de geração, as borras oleosas devem ser acondicionadas para armazenamento temporário de forma adequada conforme preconizam as normas técnicas NBR ISO 13463 (Coleta de Resíduos – ABNT, 1995) e NBR ISO 12235 (Armazenamento de Resíduos Sólidos Perigosos – ABNT, 1992).

O acondicionamento temporário de borras oleosas pode ser realizado em contêineres, tambores ou tanques, para posterior tratamento internamente nas refinarias ou externamente. Esse procedimento deve evitar a alteração da quantidade e características das borras oleosas. Dentre os pré-requisitos do local de armazenamento de borras oleosas, destacam-se: sistema de isolamento com sinalização de segurança que identifique a instalação para os riscos de acesso ao local; armazenamento em local próximo de resíduos compatíveis; os equipamentos elétricos devem estar adequados com os requisitos de áreas classificadas e área coberta com piso impermeável (ALSHAMMARI *et al.*, 2008).

A caracterização das borras oleosas inclui a determinação de propriedades físicas e físico-químicas, tais como pH, poder calorífico inferior (PCI) e superior (PCS), fração aquosa, teor de sedimentos, hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e os elementos químicos bário, chumbo, cromo, níquel, mercúrio, vanádio e zinco. Os resultados analíticos desses parâmetros permitirão classificar a qual tipo de borra oleosa pertencem os resíduos coletados.

O transporte de borras oleosas pode ser realizado por carretas tanques seguindo os requisitos operacionais estabelecidos no Decreto nº. 96.044, de 18 de maio de 1988 (BRASIL, 1988b), Decreto nº. 4.097, de 23 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2002a), resolução nº. 420 da Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT, 2004) e norma NBR ISO 13221 (ABNT, 2010). Para o transporte de resíduos perigosos, o gerador do resíduo deve emitir 4 vias do Manifesto para Transporte de Resíduos (MTR), com as seguintes informações:

a) sobre o resíduo:

- identificação de resíduos como borras oleosas;

- estado físico – líquido;
- classificação como classe de risco 9 indicando substâncias perigosas diversas;
- quantidade de borras oleosas;
- tipo de acondicionamento – tanque;
- nº. da ONU. Se as borras oleosas estiverem líquida usa-se 3082 ou sólida utiliza-se 3077;
- nº. de risco = 90;
- declaração do expedidor de que o produto está adequadamente acondicionado para suportar os riscos normais das etapas necessárias a uma operação de transporte e que atende a regulamentação em vigor.

b) sobre o gerador, receptor e transportador de borra oleosa:

- atividade;
- razão social;
- CNPJ;
- endereço;
- fax;
- e-mail.

c) número(s) de telefone(s) da empresa para caso de emergência.

A MTR deve acompanhar o resíduo juntamente com uma nota fiscal, a ficha de emergência e envelope para o transporte até a destinação final. Cada via da MTR fica com os integrantes: gerador; transportador; órgão ambiental; e destinador final.

5.2.2 ATERROS INDUSTRIAIS - *LANDFILLING*

Os aterros industriais (*landfilling*) são áreas projetadas com sistema de impermeabilização, para a deposição de resíduos sólidos industriais compatíveis, conforme preconiza a norma NBR ISO 10157 que estabelece critérios para projetos, construção e operação de aterros de resíduos perigosos (ABNT, 1987). A Figura 5.1 apresenta um esquema de um aterro industrial.

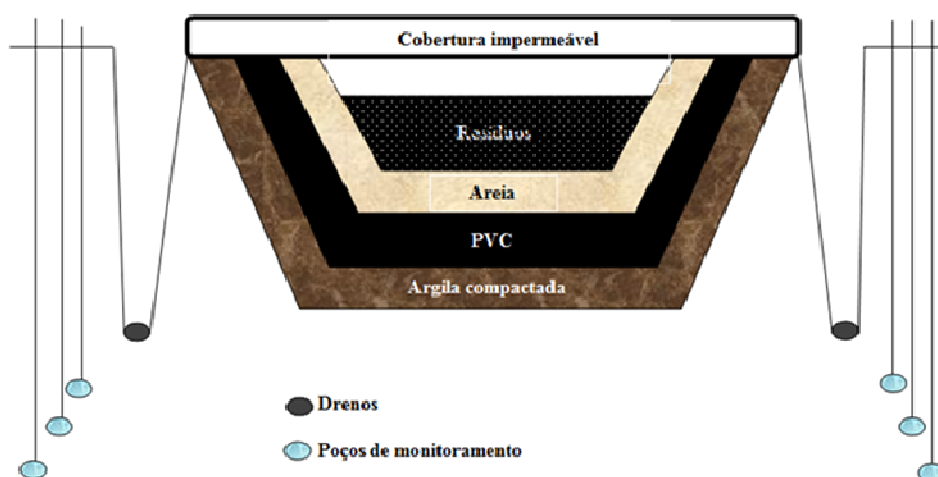


Figura 5.1: Esquema simplificado de um aterro
Fonte: Elaboração própria

Esse sistema permite a disposição de borras oleosas, desde que sejam implementados os requisitos das normas operacionais garantindo um acondicionamento com baixa probabilidade de contaminação das águas subterrâneas e superficiais. Os aterros industriais não tratam as borras oleosas, sendo utilizados como métodos de destinação final (BUSINELLI *et al.*, 2009).

Moses, Menaka e Tapasya (2003) avaliaram a remoção de 600 toneladas de borras oleosas, provenientes de limpeza de tanques, para deposição em aterros industriais. Os autores descrevem que aterros devem ser constituídos de uma camada de argila de 40 cm, com baixa permeabilidade (10^{-7} a 10^{-8} cm/s), seguida de uma camada de polietileno de alta densidade. Entretanto, os aterros geram lixiviados com potencial

de contaminação de aquíferos subterrâneos. Os autores avaliaram, em escala laboratorial, algumas plantas (*Accacia auriculiformis*, Bamboo, *Polyalthia sp.* e Casuarina), que são capazes de absorver e metabolizar hidrocarbonetos.

Enfatiza-se que, atualmente, a fitorremediação é uma técnica que vem apresentando aplicabilidade para o tratamento de áreas contaminadas com resíduos com hidrocarbonetos e metais pesados.

No Brasil, a legislação reprime a disposição de borras oleosas em aterros. Segundo Kriipsalu, Marques e Maastik (2008), em muitos países europeus, a deposição de borras oleosas em aterros industriais é proibida.

A Lei nº. 12.305 de 02/08/2010, em seu artigo 9º estabelece que na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2010b). Portanto, a disposição de borras oleosas em aterros industriais é inadequada, visto que a viabilidade de redução, reutilização e reciclagem deve prevalecer.

Os resíduos sólidos contidos nos aterros podem sofrer decomposição da fração orgânica, resultando na emissão de gases, principalmente metano, e de chorume que é um líquido de cor escura, odor desagradável e composição química diversificada, incluindo metais pesados. O chorume é preocupante devido a possibilidade de sua infiltração no solo causando contaminação das águas subterrâneas e superficiais. Outra desvantagem dos aterros industriais é a demanda de espaço físico (BUTT, LOCKLEY e ODUYEMI, 2008).

Businelli *et al.* (2009) avaliaram o perfil de distribuição espacial e temporal de alguns metais em uma área de aterro industrial. Os resultados indicaram que os metais

cobre, zinco, chumbo, cromo e cádmio apresentaram um acréscimo da concentração com o aumento da profundidade considerando um período de 10 anos. Este mecanismo evidencia o potencial de contaminação dos aquíferos subterrâneos. Os autores destacaram ainda que o pH do solo é um dos principais fatores que determina a solubilidade desses metais no solo.

Os aterros industriais apresentam grandes falhas como a possibilidade de contaminação do lençol freático, não tratamento dos resíduos e demandam grandes áreas para estocagem de resíduos.

5.2.3 INCINERAÇÃO

A incineração é uma tecnologia de destruição por meio da decomposição térmica em temperaturas superiores a 1.000 °C. A norma NBR ISO 11.175 (ABNT, 1990) estabelece critérios para a incineração de resíduos perigosos. Já a resolução CONAMA nº. 316/2002 dispõe sobre procedimentos operacionais para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos (CONAMA, 2002). A Figura 5.2 apresenta um esquema de incinerador industrial para tratamento de resíduos perigosos.

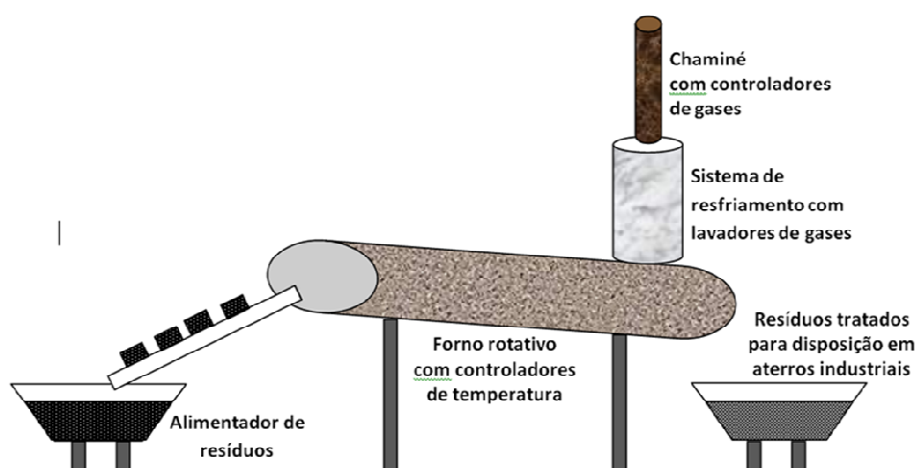


Figura 5.2: Esquema de incinerador de resíduos perigosos
Fonte: Elaboração própria

Os incineradores podem ser alimentados com resíduos sólidos, semissólidos ou líquidos. As características dos resíduos determinam como devem ser armazenados, misturados (blendagem) e os pontos de injeção nos fornos de incineração. Por exemplo, algumas borras oleosas podem ser facilmente destruídas, enquanto outras devem ser manipuladas cuidadosamente. As propriedades dos resíduos como pH, fração aquosa, poder calorífico, concentração de metais e teor de HPA influenciam no desempenho da incineração (SHEN *et al.*, 2010).

O poder calorífico inferior (PCI) e superior (PCS) dos resíduos determinam a eficiência desta tecnologia. A blendagem envolve a homogeneização dos resíduos com PCI opostos visando obter um resíduo com PCI entre 18.500 e 23.000 kJ/kg, o que permite uma combustão sem a necessidade de adicionar combustíveis auxiliares (WEINER e MATTEWS, 2003).

A combustão dos resíduos que contêm enxofre, flúor, cromo, bromo e iodo produzem substâncias tóxicas por meio do craqueamento molecular. Dessa forma, sistemas de controle são exigidos, tais como medidores de temperatura, tempo de residência e lavadores de gases (GOMEZ *et al.*, 2009).

Os compostos resultantes da incineração são gases (CO₂, SO_x, NO_x, HPA, BTEX, dioxinas e furanos) e cinzas (contendo metais). A combustão incompleta resulta na emissão de CO e particulados (fuligem). As cinzas e escórias devem ser destinadas em aterros industriais seguros para evitar a contaminação por metais pesados (GUSTI, 2009).

Aires (2002) destaca que em alguns países a cinza produzida durante a queima de borras oleosas pode ser aproveitada como base em pavimentação de rodovias, coberturas de aterros ou materiais para construção.

A resolução CONAMA n°. 316/2002 estabelece que os sistemas de tratamento de gases devem ser equipados com sistemas automáticos para monitoramento das emissões, possibilitando o fechamento da entrada do forno para casos de emissões fora dos padrões estabelecidos, ausência de chama, baixo teor de oxigênio, alto teor de monóxido de carbono, entre outros parâmetros que possam indicar queima inadequada (CONAMA, 2002). Esse processo de monitoramento contínuo das emissões, com interligação da resposta analítica automatizada à porta do forno é denominado de intertravamento.

Além da incineração convencional, existem os incineradores com recuperação energética, que possuem geradores de vapor supridos pelos gases da combustão, visando aproveitar a energia térmica por meio de trocadores de calor (LI *et al.*, 1995).

Chen *et al.* (2008) estudaram variáveis operacionais para novas tecnologias de incineração que utilizam a injeção de O₂ puro e reciclo de gases provenientes da combustão de resíduos. Os resultados indicaram que, na corrente de entrada do incinerador, a concentração de 40% de O₂ e 35% de gases reciclados permitiu reduzir a emissão de benzeno, tolueno, triclorobenzeno, 2,4-dinitrofenol, fenol, diclorofenol e outros compostos orgânicos aromáticos e clorados.

Nem todos os incineradores são eficientes no tratamento de borras oleosas, devido às emissões de compostos carcinogênicos como dioxinas e furanos que apresentam alto grau de periculosidade.

5.2.4 COPROCESSAMENTO EM FORNOS DE CLINQUERIZAÇÃO

O processo industrial de uma cimenteira envolve a produção do clínquer que consiste na calcinação e fusão de um material contendo aproximadamente 94% de

calcário, 4% de argilas e 2% de óxidos de ferro e alumínio. O processamento desse material ocorre em forno rotativo em temperatura entre 1.500 e 2.000 °C (ROCHA, LINS e SANTO, 2011). A resolução CONAMA n°. 264/1999 estabelece critérios e aspectos técnicos para o licenciamento ambiental de coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer (CONAMA, 1999). A Figura 5.3 apresenta um sistema de produção de clínquer.

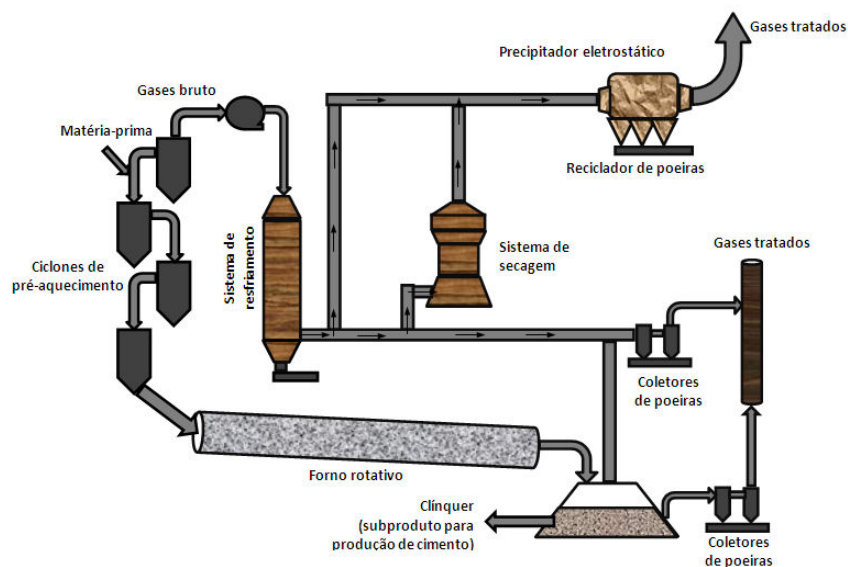


Figura 5.3: Forno rotativo com sistemas de ciclones e precipitadores eletrostáticos
 Fonte: Adaptado de Renzoni *et al.*, 2010

Os resíduos podem ser coprocessados nos fornos rotatórios porque as condições operacionais são favoráveis, tais como ambiente alcalino, oxidante, turbulento, altas temperatura e tempo de residência, que viabilizam a destruição de compostos tóxicos. Entretanto, a aplicação dos resíduos para a produção de clínquer possui restrições referentes às emissões atmosféricas e especificação do cimento produzido. Com a combustão dos resíduos, os compostos orgânicos podem sofrer craqueamento molecular formando compostos mais tóxicos, impactando na qualidade do cimento produzido, na saúde ocupacional dos operários da planta industrial, e em emissões de gases poluentes. O processamento térmico dos resíduos que contêm metais pesados, compostos

organoclorados com cadeias vinílicas ou aromáticas, geram dioxinas e furanos, que são compostos altamente tóxicos (MILANEZ, FERNANDES e PORTO, 2009).

Na combustão dos resíduos, os metais pesados são distribuídos, sendo os mais voláteis (tais como Hg e Tl) emitidos juntamente com os gases, os semivoláteis (Cd, Pb, Sb e Se) e os não-voláteis (As, Cr, Cu, Ni) são incorporados ao clínquer (ROCHA, LINS e SANTO, 2011). As características das emissões atmosféricas dependem das condições operacionais da planta industrial, sobretudo dos fornos rotatórios de clínquer, de sistemas de controle atmosférico (filtros manga e precipitadores eletrostáticos) e da composição química dos insumos.

Os órgãos ambientais exigem monitoramento das emissões gasosas oriundas dos fornos industriais, solicitando a quantificação dos seguintes parâmetros mínimos para investigação coletados na fonte de emissão: NO_x, NO₂, CO, CO₂, SO_x, material particulado, temperatura, pressão e os metais Cr, Ni, Pb e Hg. A resolução CONAMA nº. 316/2002 estabelece limites máximos permitidos para a emissão desses compostos (CONAMA 2002).

Winder e Carmody (2002) avaliaram o impacto desses poluentes na saúde humana e estudaram as causas de dermatite em operários da construção civil, e os resultados indicaram que os problemas de pele se devem a alcalinidade do cimento e a ação irritante de Cr³⁺ e Cr⁴⁺. Esse trabalho relacionou a exposição crônica aos compostos dioxinas e furanos com o aumento da incidência de câncer, problemas reprodutivos, deficiências imunológica e do sistema endócrino.

Dioxinas e furanos se acumulam nos tecidos gordurosos, sobretudo nos alimentos de origem animal. Esses poluentes podem ser gerados pela presença de precursores (como benzeno clorados e bifenila policlorada), ou formados por compostos

menos perigosos como hidrocarbonetos clorados, íons de cloreto inorgânico ou plásticos. Mesmo que a temperatura nos fornos rotativos seja capaz de destruir as dioxinas e furanos, há a probabilidade da formação desses compostos durante o resfriamento dos gases (SWEETMAN *et al.*, 2004).

Zabaniotou e Theofilou (2008) analisaram a emissão de mercúrio em gases combustíveis, que é um parâmetro muito fiscalizado pela União Europeia. Geralmente, as emissões de mercúrio são resultantes da combustão de combustíveis fósseis, tratamento de metais e queima de resíduos em fornos de incineração e coprocessamento. Esses autores estudaram o coprocessamento de lamas de esgoto como combustível alternativo em fornos de cimento, e os resultados indicaram que as emissões de metais pesados correspondem a 16% (p/p) e as emissões de dioxinas e furanos a 6%. O coprocessamento de lamas de esgoto como combustível alternativo em fornos de cimento mostrou viabilidade ambiental.

A blendagem dos resíduos também é muito utilizada no coprocessamento de fornos de clínquerização, visando atingir um alto valor de poder calorífico inferior para assegurar a eficiência dessa tecnologia. Lins *et al.* (2007) estudaram alguns materiais como o carvão, caulim, anfíbolito, quartzo, pneus, fuligem de caldeira, pó de poli-tereftalato de etileno, escória moída, resíduos de outros processos industriais, que possam aumentar o PCI da mistura de resíduos após a blendagem. Os resultados concluíram que anfíbolito, caulim, fuligem de caldeira e carvão são resíduos que viabilizam o aumento do PCI.

No início da década de 2000, a REPLAN removeu 20.701 toneladas de borras oleosas provenientes de áreas saturadas de seu *landfarming*. Essas borras foram

acondicionadas em tambores e armazenadas para posterior consumo em indústrias cimenteiras (CARPIO, 2005).

5.2.5 DESSORÇÃO TÉRMICA

A tecnologia de dessorção térmica trata os resíduos por meio da aplicação de energia térmica, permitindo remover um amplo espectro de contaminantes orgânicos e de alguns metais que podem ser convertidos às suas formas voláteis. Os tipos dos contaminantes, as características do solo, incluindo a textura e o tempo de residência do material nos equipamentos são fatores importantes para o desempenho dessa tecnologia (FALCIGLIA, GIUSTRA e VAGLIASINDI, 2011). Um diagrama da tecnologia de dessorção térmica em escala industrial é apresentado na Figura 5.4.

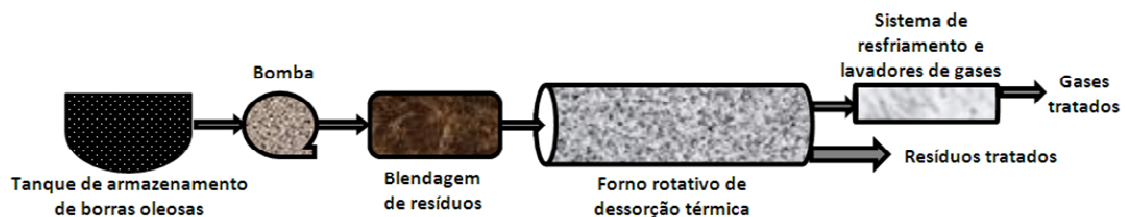


Figura 5.4: Diagrama do processo de dessorção térmica
Fonte: Elaboração própria

Os dados obtidos no armazenamento dos resíduos permitem escolher as condições operacionais a serem empregadas no forno rotativo térmico. A etapa de mistura de resíduos resulta em material com poder calorífico adequado, evitando explosões dentro do forno e reduzindo custos com energia. Após a etapa de blendagem, os resíduos são transportados por meio de equipamentos mecânicos, como correias transportadoras e os parafusos-sem-fim. A velocidade de transporte depende das características da mistura preparada na etapa de blendagem, da temperatura do forno, das dimensões do equipamento e dos sistemas de controle de emissões acoplados. A

temperatura de operação dos fornos varia conforme o ponto de ebulição dos compostos que se deseja remover dos resíduos. O tempo de residência dos resíduos no forno depende da inclinação e rotação do forno (DE PERCIN, 1995; VASCONCELOS, OLIVEIRA e De FRANÇA, 2010).

Os vapores e gases emanados no forno são direcionados para o sistema de tratamento de gases, o qual possibilita a condensação do efluente gasoso por meio da redução da temperatura, permitindo a recuperação de contaminantes de interesse, como hidrocarbonetos. Os efluentes gasosos emanados desses dispositivos são encaminhados para sistemas de resfriamento visando reduzir a formação de outras moléculas, como as dioxinas e os furanos, compostos altamente carcinogênicos. Os efluentes gasosos, em seguida, são encaminhados para lavadores de gases e para ciclones e/ou filtros visando à remoção de gases ácidos, óxidos de nitrogênio e de enxofre, bem como remoção de material particulado (KULKARNI, CRESPO e AFONSO, 2008).

Na dessorção térmica, borras oleosas podem sofrer blendagem com solos contaminados. No entanto, um elevado grau de atenção deve ser tomado quando o tratamento envolve solos contaminados com óleos ou resíduos oleosos contendo elementos metálicos em elevadas concentrações, em especial, arsênio e mercúrio, devido a sua alta periculosidade (VASCONCELOS, OLIVEIRA e De FRANÇA, 2010).

Nos fornos ocorre craqueamento molecular de hidrocarbonetos devido às condições operacionais de temperatura (entre 300 a 350 °C) e tempo de residência. Assim, HPA podem ser eliminados e/ou outras substâncias podem ser transformadas em HPA, por meio do processo denominado de isomerização, ou seja, quando sob altas temperaturas, moléculas complexas são formadas a partir de precursores simples (THOMAS e WORNAT, 2008).

Os compostos de C₁ a C₅ constituem as maiores fontes para formação dos HPA, principalmente quando submetidas às temperaturas acima de 300 °C. Essas moléculas perdem radicais alquila, gerando a liberação de hidrogênio e de hidrocarbonetos leves, destacando-se o acetileno e o metano. Nesse fenômeno formam-se também, radicais livres, que ao se combinarem com os hidrocarbonetos leves, ocorrem reações de condensação de anéis aromáticos, que resultam em HPA e outros hidrocarbonetos (RAVINDRA, SOKHI e VAN GRIEKEN, 2008).

Nos fornos pode ocorrer a conversão de HPA não mutagênicos em HPA mutagênicos, por exemplo, pireno em benzo[a]pireno. Os HPA mais reativos são o acenafteno, fluoreno, antraceno, e as formas metiladas de naftaleno, fenantreno e antraceno. As reações de isomerização e aromatização também podem ocorrer e serem catalisadas por minerais e metais presentes no solo (POPE, PETERS e HOWARD, 2000). A geração desses compostos orgânicos voláteis reforça a necessidade de se fazer um tratamento eficaz dos efluentes atmosféricos por meio de lavadores de gases.

5.2.6 PLASMA TÉRMICO

A tecnologia de plasma térmico foi desenvolvida na década de 1980 para o tratamento de uma ampla gama de resíduos. O plasma é considerado a quarta fase da matéria constituída de uma mistura de elétrons, íons e partículas neutras, na qual a sobreposição desses elementos fornece características eletronicamente neutras. Essa tecnologia envolve a criação de um arco elétrico sustentável gerado pela passagem de corrente elétrica através de um gás em um processo conhecido como *electrical breakdown*. Por causa da resistividade elétrica através do sistema, gera-se significativa quantidade de calor, que desprende os elétrons das moléculas resultando no plasma

térmico (HUANG e TANG, 2007). A Figura 5.5 apresenta um esquema do processo de plasma térmico.

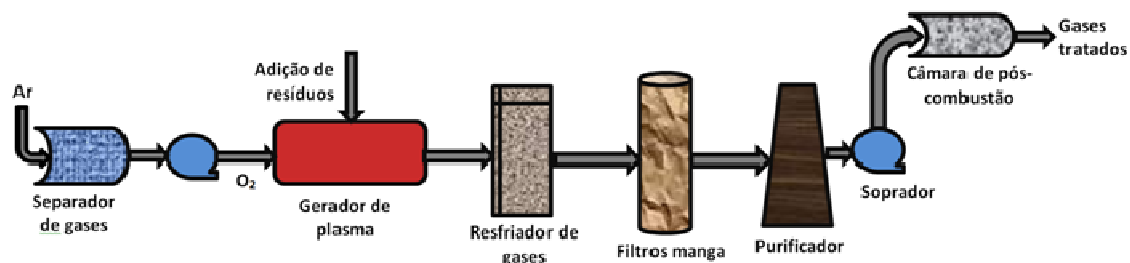


Figura 5.5: Esquema de um plasma térmico
Fonte: Elaboração própria

Essa tecnologia oferece uma combinação de vantagens como: destruição dos resíduos de forma rápida; aplicação em diversos tipos de resíduos; necessidade de pequena área para instalação e operação; e destruição de aproximadamente 99% dos resíduos (BYUN *et al.*, 2011).

Nishikawa *et al.* (2004) conduziram um estudo usando plasma térmico com vapor para o tratamento de resíduos orgânicos. O experimento foi realizado em um sistema híbrido de plasma com controle de gases, gerador de vapor, sistema de escape e uma câmara reacional. Argônio foi usado como gás plasma carreador, e os oxidantes foram oxigênio e vapor. Os autores empregaram 3 condições de teste: plasma gerado por argônio somente; plasma produzido por argônio e oxigênio; e plasma gerado por argônio e vapor. Os resultados mostraram que os compostos orgânicos sofreram uma perda de 38% em peso quando tratados por plasma térmico com argônio e oxigênio, demonstrando ser mais eficaz para a eliminação dos resíduos.

5.2.7 LIQUEFAÇÃO POR MICRO-ONDAS

A tecnologia de liquefação por micro-ondas foi desenvolvida nos Estados Unidos e consiste na remoção de água contida nas borras oleosas por meio de um feixe

de micro-ondas em conjunto com um emulsificante podendo-se utilizar um biossurfatante (TÓTOLA, BORGES e LIMA, 2008). O óleo obtido por esse tratamento pode ser energeticamente reaproveitado, e a água oleosa resultante pode ser tratada em uma ETDI (Estação de Tratamento de Despejos Industriais) (WOLF, 1986; SANDRONI *et al.*, 2002; ROBINSON *et al.*, 2008). A Figura 5.6 apresenta um esquema da tecnologia de micro-ondas.

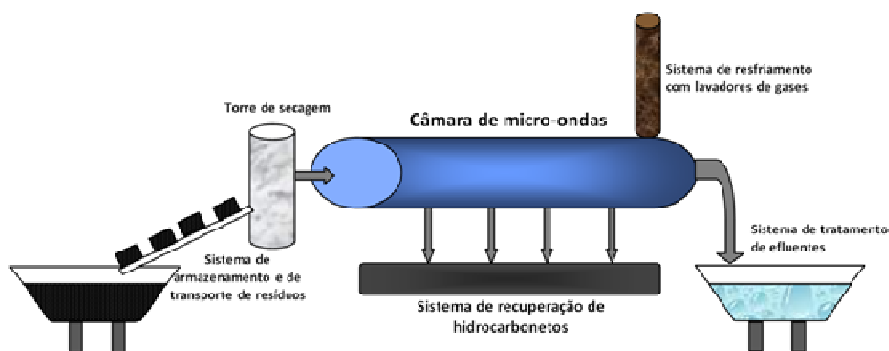


Figura 5.6: Sistema de micro-ondas para tratamento de resíduos
Fonte: Elaboração própria

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que operam na faixa de 300 MHz a 300 GHz. Segundo o *Electric Power Research Institute* os processos industriais que utilizam micro-ondas usualmente operam na faixa de 915 a 2.450 MHz (EPRI, 2003).

O aquecimento provocado por micro-ondas, assim como por ondas de rádio, é o aquecimento dielétrico, ocasionado pela vibração de moléculas polares na presença de um campo eletromagnético. A principal vantagem do aquecimento dielétrico consiste no rápido tratamento dos resíduos. As desvantagens dessa tecnologia são o alto custo e o cuidado necessário com as micro-ondas (DAGANI, 1997).

Mutyala *et al.* (2010) destacam que a tecnologia de micro-ondas tem ampla aplicação na indústria do petróleo, tais como: recuperação *in-situ* de óleo em xistos; separação de emulsão água-óleo; remoção de ácidos naftênicos; hidrodessulfurização; hidrodesnitrogenação; e craqueamento de óleos pesados. Esses autores revisaram as

publicações científicas e tecnológicas referentes aos processos de radiação por micro-ondas, e apresentaram alguns resultados indicando que essa tecnologia permite obter maiores eficiências para separação das fases aquosa, oleosa e sólidos, em relação aos processos de sedimentação gravitacional e aquecimento tradicional.

Segundo Ladislao (2008), a tecnologia de micro-ondas acelera a liberação de compostos organometálicos na medida em que as ondas atuam na ligação carbono-metal. As condições operacionais dependem do tempo de exposição e potência de micro-ondas aplicadas.

Fortuny *et al.* (2007) estudaram o efeito de algumas variáveis (pH, salinidade e fração aquosa) na performance de desemulsificação por meio da radiação de micro-ondas em reator industrial para o tratamento de borras oleosas. Os melhores resultados foram para condição de pH neutro, salinidade zero, fração aquosa de 45% e temperatura de 130 °C que viabilizaram maior extração de óleos.

Shang *et al.* (2007) trataram borras oleosas por micro-ondas e verificaram que quanto maior a fração aquosa, maior é a redução do teor de óleo que permanece nos sedimentos. Segundo os autores foi possível alcançar níveis abaixo de 1% em massa de óleo nos sedimentos separados por micro-ondas. A pesquisa de magnetrons (tubo gerador de micro-ondas) mais eficientes é um ponto crucial para alavancar a utilização da tecnologia de micro-ondas no tratamento de borras oleosas.

Zhang *et al.* (2012) investigaram a recuperação de óleos de borras oleosas incluindo tratamento ultrasônico, congelamento/descongelamento e a combinação de ultrasônico e congelamento/descongelamento. As variáveis operacionais incluíram potência ultrasônica, tempo de tratamento, razão borras oleosas:água, biossurfatantes (ramnolipídeos) e concentração de sais. Os resultados indicaram recuperação de óleos

acima de 80% com potência de ultrassom de 66 W, tempo de 10 minutos e razão de 1:2 de borras oleosas:água. A adição de pequena quantidade de ramnolipídeos (<100 mg/l) e sais (<1%) aumentou a recuperação de óleos devido a dessorção de óleos das partículas sólidas.

As tecnologias de liquefação por micro-ondas disponibilizadas comercialmente são: a catálise através de micro-ondas, comercializada pela *Capital Technologies Inc.* e o processo de separação através de micro-ondas, comercializado pela *Imperial Petroleum Recovery Corporation (IPRC)* (DAGANI,1997; SHANG *et al.*, 2007).

5.2.8 CENTRIFUGAÇÃO

A tecnologia de centrifugação permite separar as fases gasosa, aquosa e oleosa por meio de mecanismos físico-químicos. O processo tem vantagens como baixo custo operacional e pequena área para operação. Entretanto, algumas precauções devem ser tomadas durante a instalação e manutenção de centrífugas industriais para evitar ruídos e vibrações a fim de garantir maior eficiência dessa tecnologia (RIPLEY e NEEDHAM, 1998). Segundo Alshammari *et al.* (2008), essa tecnologia não tem a mesma eficiência de separação óleo/água se comparada com a tecnologia de micro-ondas com emulsificantes. A Figura 5.7 apresenta os constituintes de uma centrífuga para o tratamento de borras oleosas.

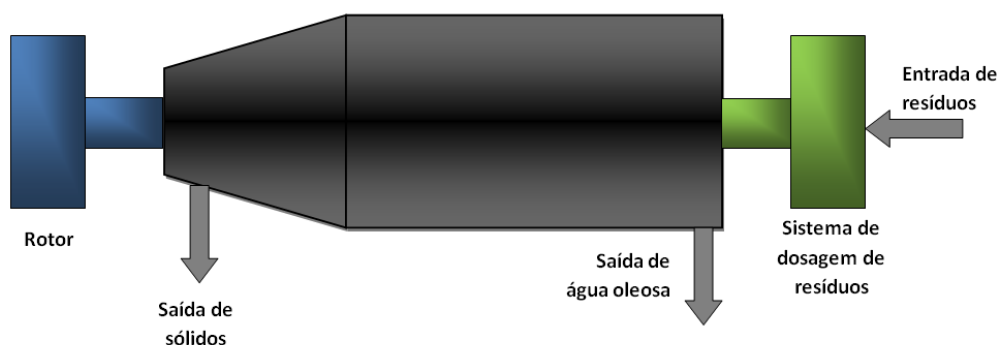


Figura 5.7: Esquema de uma centrífuga para tratamento de borras oleosas
Fonte: Elaboração própria

Zubaidy e Abouelnasr (2010) relatam um processo de recuperação de borra oleosa de fundo de tanque utilizando vapor, solventes orgânicos e produtos químicos tensoativos para reduzir a viscosidade da borra permitindo a separação de sólidos e óleos. Esse processo obteve um sólido com apenas 1.500 ppm de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP). O óleo recuperado equivalente a 16% do volume total e misturado com 50% da fase oleosa da emulsão água-óleo pode ser utilizado em máquinas térmicas. Essa centrifugação gerou 7% de borra oleosa pesada.

Nos processos de centrifugação, a aplicação de biossurfatante viabiliza maior extração de óleos. Os trabalhos de Liu *et al.* (2012) isolaram, identificaram e caracterizaram bactérias produtoras de biossurfatante que aumentaram a eficiência de remoção de óleos de 39% para 88%. Os resultados indicaram que *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6 apresentaram maior eficácia.

As centrífugas trifásicas permitem extrair maior quantidade de óleos, que podem ser utilizados para queima em caldeiras e outros processos de geração de energia. Nesse processo gera-se água clarificada (1% de óleos e graxas), óleo de baixo BSW (*basic sediment and water*) e resíduo oleoso condensado. O uso de polieletrólitos, polímeros e surfatantes permitem maior extração de óleos (WOODARD, 2001; AHMADUN *et al.*, 2009).

5.2.9 DESTILAÇÃO DESTRUTIVA

A destilação destrutiva, prótese ou pirólise consiste na decomposição química de compostos orgânicos por meio de calor com temperaturas entre 300 e 1.600 °C. No tratamento de borras oleosas, características como teor de sedimentos, tamanho das partículas, fração aquosa (< 5%), pH e concentração de metais pesados determinam a

aplicabilidade e eficiência dessa tecnologia (MCCOY, 1997; BRIDLE e MANTELE, 1999; SHIE *et al.*, 2000; PRAME *et al.*, 2003).

Crelier e Dweck (2009) avaliaram a influência do teor de água no processo de pirólise de borras oleosas utilizando a técnica de termogravimetria. Pela quantificação de Análise Térmica Diferencial (*Differential thermal analysis* – DTA) foi possível verificar que o teor de água na borra oleosa pode afetar significativamente o balanço térmico para o processo de pirólise industrial.

No Brasil, a principal unidade que utiliza essa tecnologia encontra-se em São Mateus do Sul (PR), a qual processa folhelhos betuminosos e pneus reciclados (AIRES, 2002). A Figura 5.8 apresenta um esquema dessa tecnologia.

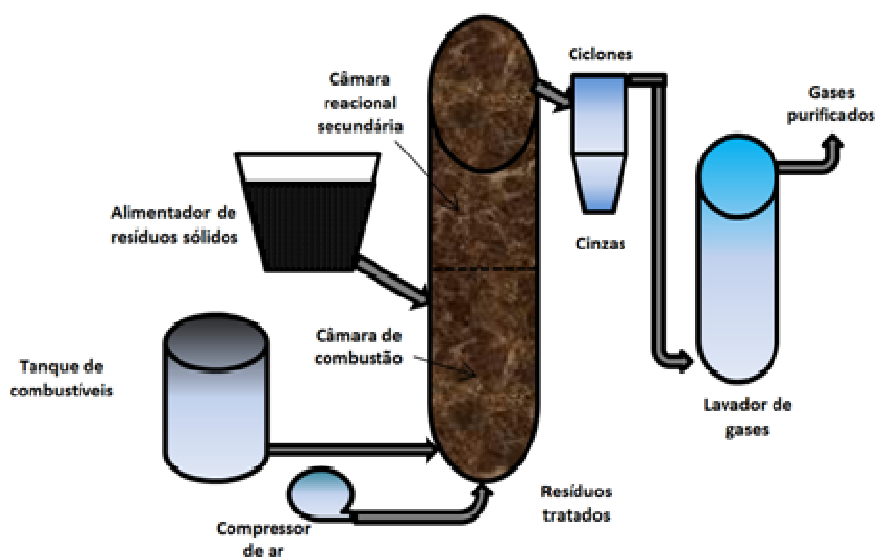


Figura 5.8: Sistema de destilação destrutiva
Fonte: Elaboração própria

A patente US 4,118,282 descreve o processo de pirólise sob alta temperatura ou destilação destrutiva para uma variedade de materiais orgânicos de alto peso molecular. Os processos são conduzidos em condições não-oxidantes. Os compostos orgânicos são expostos a radiação de micro-ondas e ultrasônicas para promover o craqueamento das moléculas de alto peso molecular. Os componentes volatilizados são recolhidos em

compartimento adequado e as principais moléculas resultantes são: H₂, CO, CO₂, N₂, O₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ (WALLACE e MICH, 1978).

Shie *et al.* (2004) estudaram o tratamento de borra oleosa sob concentrações variadas de oxigênio (4,83 a 20,95% de O₂), temperatura variando de 107 a 850 °C e diversas constantes de aquecimento de 5,2 a 21,8 K/min. Os resultados indicaram a obtenção de óleo menos viscoso, o qual apresentou melhor qualidade com o aumento da concentração de oxigênio. As temperaturas ótimas de reações do processo de tratamento térmico foram entre 315-425 °C (unidade laboratorial) e 190-360 °C (planta piloto), e sob atmosfera de nitrogênio promovendo a minimização de resíduos comprovada pela redução de mais de 40% da massa do resíduo oleoso inicial. Os principais compostos resultantes foram: N₂, CO₂, H₂O, CO e hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de baixo peso molecular.

Em 2003, a PETROBRAS desenvolveu uma tecnologia composta de três etapas em que a borra de petróleo é submetida a altas temperaturas possibilitando a separação da água, óleo e sólidos. Além de borras oleosas, a tecnologia 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 distorção térmica (250-350 °C) – realizada em temperaturas superiores a primeira etapa para craquear as cadeias de hidrocarbonetos, e por fim a destilação destrutiva, em que o material pesado resultante dos tratamentos anteriores é craqueado em altíssimas temperaturas (500-800 °C). Os resíduos sólidos oriundos das três fases formam um material inorgânico (PICKLER *et al.*, 2010). A tecnologia foi desenvolvida por pesquisadores do Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES) em parceria com a empresa catarinense Albrecht. Os

resultados promissores levaram ao patenteamento no Brasil e a um pedido de patente internacional via PCT (*Patent Cooperation Treaty*) (PETROBRAS, 2009).

5.2.10 CONVERSÃO A BAIXA TEMPERATURA

A tecnologia de conversão a baixa temperatura (LTC – *Low Temperature Conversion*) foi desenvolvida na década de 80 pelos pesquisadores Bayer e Kutubuddin (1982). Trata-se de um processo pirolítico sob temperatura de aproximadamente 380 a 450 °C, menor do que as tecnologias térmicas (incineração, coprocessamento em fornos de clínquerização, destilação destrutiva e plasma térmico), em atmosfera inerte de nitrogênio e sem adição de catalisadores. Essa tecnologia foi desenvolvida para o reaproveitamento de lodo industrial de Estação de Tratamento de Efluentes Urbanos e Industriais (ETE) para obtenção de quatro produtos: água, gás, carvão e óleos com potencial de aplicação comercial. A Figura 5.9 apresenta um esquema dessa tecnologia.

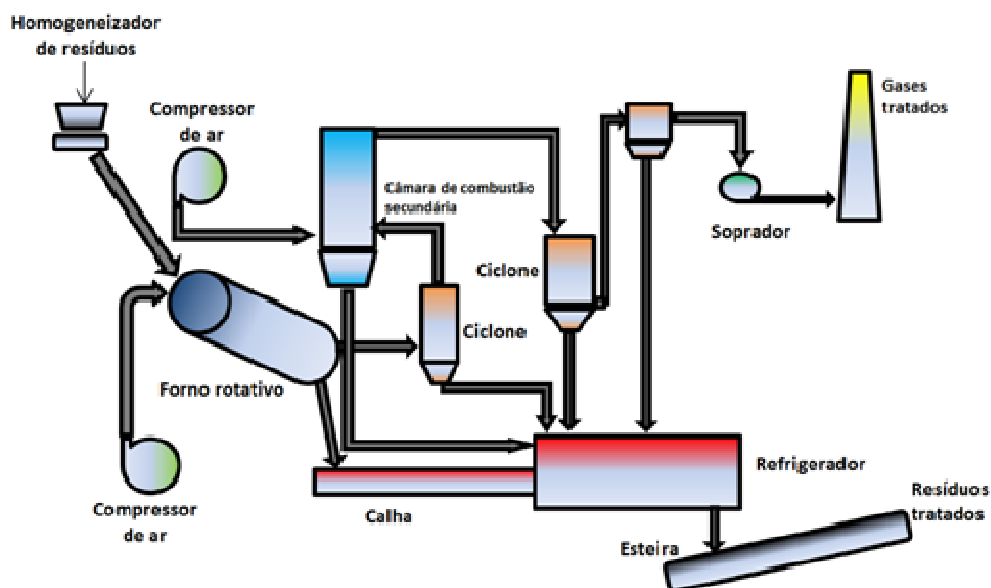


Figura 5.9: Tecnologia de LTC – *Low Temperature Conversion*
 Fonte: Adaptado de McGowan, Greer e Lawless, 1996

A composição química do óleo e carvão obtidos depende da origem do resíduo usado como insumo nesse processo. O óleo resultante desse processo é composto por hidrocarbonetos e ácidos graxos, quando o lodo utilizado é proveniente de estações de tratamento de esgoto urbano ou industrial, podendo ser utilizado na fabricação de sabão, graxas e outros produtos. O valor do poder calorífico é determinante na aplicação do óleo e carvão como combustíveis em máquinas térmicas (WANG *et al.*, 2007).

Uma das principais vantagens dessa tecnologia está relacionada com a possibilidade de comercialização do óleo e carvão. Os gases e a água tratada podem ser recirculados em um sistema de co-geração de energia, diminuindo os custos operacionais (ZHIQI *et al.*, 2007).

Os trabalhos de Sobral *et al.* (2003) avaliaram a remoção de níquel e vanádio de borras oleosas pelo tratamento por conversão a baixa temperatura. O óleo extraído do processo apresentou concentração de níquel e vanádio menor do que 1 ppm e 5 ppm, respectivamente.

Pereira e Soriano (2002) destacam que, no Brasil, as pesquisas vêm sendo desenvolvidas nessa tecnologia para o tratamento de resíduos urbanos, industriais e agrícolas. Os resultados indicam rendimentos em óleo entre 10-40%, carvão entre 40-79%, água entre 6-16% e gás entre 3-10%.

5.2.11 INCORPORAÇÃO EM MATERIAIS CERÂMICOS

A indústria cerâmica vem desenvolvendo tecnologias para a incorporação de resíduos na massa argilosa para obtenção de material refratário, como a produção de blocos cerâmicos (MENEZES, NEVES e FERREIRA, 2002; SOUZA e HOLANDA, 2003; MONTEIRO e VIEIRA, 2005).

A aplicação de borras oleosas na produção de materiais cerâmicos permite obter produtos como tijolos maciços e furados, lajes, telhas, manilhas, blocos de vedação e pisos. Esses produtos apresentam resistência mecânica, entretanto deve-se avaliar o local de instalação dos mesmos para evitar a contaminação em pessoas e no meio ambiente por liberação de compostos tóxicos desses produtos (SILVA *et al.*, 2006).

Os materiais cerâmicos são produzidos por aquecimento e expansão de argila em fornos fixos a temperaturas de 1.100 a 1.200 °C. Os gases emitidos são bloqueados nos poros devido a uma elevada viscosidade da fase líquida, causando a expansão dos grânulos. Estes materiais cerâmicos são conhecidos como marcas Leca, Fibo e Arlita (LATOSIŃSKA e ŻYHADŁO, 2009). Deve-se considerar que no momento do cozimento uma grande quantidade de hidrocarbonetos é liberada para o meio ambiente.

Mansurov, Ongarbaev e Tuleutaev (2001) ressaltam que a utilização de borras oleosas e solos contaminados por óleo é complexa devido à alta instabilidade dos compostos desses resíduos, os quais se alteram pela ação de efeitos atmosféricos durante o armazenamento. Assim, os resíduos sofrem volatilização dos compostos mais leves, oxidação e resinificação do óleo cru, formação de conglomerados micelar-coloidal e precipitação de compostos inorgânicos.

Monteiro *et al.* (2007) argumentam que as peças de cerâmica vermelha incorporadas atenderam os ensaios de solubilização e as especificações técnicas, mas na investigação da microestrutura de cerâmicas argilosas com o resíduo oleoso inertizado, os resultados demonstraram alterações tanto na composição química quanto na microestrutura do material cerâmico. Os autores mostraram que o teor de borra oleosa de 10-20% foi mais adequado para incorporação em materiais cerâmicos, no qual os

resultados foram os melhores, tais como resistência mecânica, absorção de água e estabilidade química comprovada pelos ensaios de lixiviação e solubilização.

Silva *et al.* (2006) demonstraram que a utilização de resíduos oleosos na produção de cerâmicas vermelhas resultou em aumento de 10% na resistência mecânica, devido a um melhor empacotamento das partículas de argila na massa processada antes da queima, resultante da ação lubrificante da fase oleosa. Em teores acima de 10% de resíduo oleoso na massa argilosa pode ocorrer a formação de bolsas de hidrocarbonetos que, após a queima, resultaria em poros, desfavorecendo a resistência mecânica.

Em 2002, a empresa de petróleo Ipiranga adotou a técnica de incorporação de borra oleosa a massa argilosa para produção de tijolos e cimento, os quais demonstraram excelentes resultados. Visando à 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 (IPIRANGA, 2009).

Pinheiro e Holanda (2012) avaliaram a fabricação de piso vitrificado com a incorporação de até 5% de borras oleosas como substituinte de caulim. O processamento constitui-se em granulação a seco, prensagem e aquecimento em temperaturas entre 1.200 e 1.500 °C. As propriedades físicas e mecânicas foram avaliadas por difração de raio-X e microscopia eletrônica por varredura. Os resultados indicaram que os pisos vitrificados apresentaram estabilidade e atenderam as especificações requeridas pelas normas internacionais.

5.2.12 DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS IMPERMEABILIZANTES

As borras oleosas e solos contaminados com óleo podem ser utilizados para produção de materiais impermeabilizantes, aplicados à construção de estradas. Os

Estados Unidos utilizaram a maior parte do seu resíduo oleoso para manutenção de estradas de tráfego leve em áreas de exploração e produção. O Estado da Califórnia (EUA) destaca-se por já utilizar, há aproximadamente um século, resíduos oleosos compactados em pavimentação (MANSUROV, ONGARBAEV e TULEUTAIEV, 2001).

Os resíduos oleosos podem compor uma das camadas que constituem a pavimentação, ou serem aglomerados com argila para aplicação e compactação sobre o leito de estradas, visando melhorar as características de resistência mecânica e reduzir a formação de material particulado. Entretanto, essa técnica possui riscos ambientais devido ao potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais. Assim, deve-se realizar a classificação do material empregado na pavimentação, de acordo com a NBR ISO 10.004 (ABNT, 2004a), assim como o ensaio de lixiviação para avaliar a estabilidade dos constituintes tóxicos. As informações sobre a hidrogeologia, geomorfologia da estrada e o meio ambiente de seu entorno (flora e fauna) devem, também, ser coletadas para avaliar a viabilidade técnica da utilização desses resíduos oleosos (PARTANEN e ELLIS, 2006; LYNN *et al.*, 2002).

Casagrande *et al.* (2006) compararam a aplicação de borras oleosas como componente das camadas de revestimento para pavimentos, com os ligantes convencionalmente utilizados (Cimento Asfáltico do Petróleo – CAP). Os resultados indicaram que o CAP apresentou uma maior viscosidade quando comparado com as borras oleosas (entre 30 a 40% superior, sendo que essa variação diminui com o aumento da temperatura).

Segundo Binet *et al.* (2002), a reatividade das moléculas é fortemente influenciada pela temperatura, sendo os asfaltenos os mais reativos, seguidos de resinas,

aromáticos e saturados. Os autores alertam que na produção de misturas asfálticas a quente ocorre emissões que contêm uma grande quantidade de compostos orgânicos, potencialmente prejudiciais à saúde dos profissionais que trabalham no processamento. Entre esses compostos, destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), considerados mutagênicos e carcinogênicos (WAHLSTRÖM *et al.*, 2000).

Os trabalhos de Casagrande *et al.* (2006) indicaram que o CAP apresentou 18% de asfaltenos e 82% de maltenos, enquanto as borras oleosas apresentaram 6% de asfaltenos e 94% de maltenos. Os resultados de resistência à tração com a utilização de borras oleosas foram menores em relação aos concretos asfálticos convencionais, no qual houve uma redução de aproximadamente 22% de resistência à tração. O valor de módulo de resiliência encontrado para as borras oleosas mostrou-se satisfatório, próximo aos valores de uma mistura convencional. A mistura produzida com borras oleosas apresentou valores de fadiga inferiores para um mesmo ciclo de tensões aplicado, indicando uma menor vida útil dessa mistura quando comparada com o ligante convencional.

Mansurov, Ongarbaev e Tuleutaev (2001) desenvolveram uma tecnologia para a separação de resíduos de petróleo para a produção de compostos aplicados em construção de estradas, a partir de borras oleosas e solos contaminados com óleo. As frações orgânicas e minerais foram distribuídas em uma unidade de processamento térmico a seco, sendo alimentados em reator tubular com uma hélice transportadora no eixo axial do tubo. Uma chama de gás foi usada para aquecer o sistema. Este aquecimento permitiu volatilizar as frações mais leves (< 330 °C), e concentrou as frações pesadas como as resinas e asfaltenos, as quais adquirem maior viscosidade na

superfície dos materiais, assegurando os requisitos de resistência e estabilidade aos asfaltos produzidos.

Tuncan, Tuncan e Koyuncu (2000) estudaram a estabilização de lamas contaminadas com petróleo por meio da adição de 10% de óxidos de cálcio, 20% de calcário e 5% de cimento Portland. Essa mistura apresentou estabilidade física, mecânica e química podendo ser usada como matéria-prima para construção de estradas, suportando o tráfego, mantendo a integridade do asfalto durante as sucessivas etapas de aquecimento e resfriamento, e reduzindo a lixiviação de contaminantes. Neste processo, o calcário viabiliza o controle do pH e as cinzas contribuem para a camada superficial, encapsulando os resíduos formando partículas finas, rígidas e porosas. O cimento permitiu uma forte interligação entre estas partículas. A mistura formada apresentou um significativo aumento do pH, redução da capacidade de troca catiônica e condutividade elétrica. A permeabilidade esteve dentro dos limites. Os testes de lixiviação indicaram que a concentração dos elementos zinco, níquel, cobre, cromo, arsênio e cádmio estiveram abaixo do limite máximo permitido, exceto para as concentrações de chumbo e bário.

As borras oleosas podem ser utilizadas para produzir materiais para construção de estradas com resistência e flexibilidade. Os trabalhos de Lynn *et al.* (2002) permitiram desenvolver uma tecnologia com forte ligação entre borras oleosas, cimento e escórias. Neste processo, durante os estágios de agitação, a água contida na borra oleosa foi hidratada com a adição de calcário, resultando em um material de concreto relativamente impermeável que inibe a penetração de água e reduz os problemas de aquecimento/resfriamento dos asfaltos produzidos. A hidratação do cimento e a carbonatação de hidróxido de cálcio resultaram em material resistente e impermeável.

A aplicação de borras oleosas para a construção de estradas requer a quantificação de algumas características como ponto de fulgor, permeabilidade, densidade, teor de matéria orgânica, metais, pH, condutividade elétrica, capacidade de lixiviação e teor de óleos e graxas. Al-Futaisi *et al.* (2007) avaliaram o tratamento de borra oleosa contendo teor de hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP) de 500.000 mg/kg, altas concentrações de chumbo, zinco e mercúrio, e baixas concentrações de níquel, cobre e cromo, em comparação com os valores reportados pela literatura. Esses autores propuseram três formas de tratamento desta borra oleosa: mecanismos físicos para extração de óleos que pode ser usados como combustíveis; solidificação/estabilização; e produção de materiais para construção de estradas. Os resultados foram satisfatórios indicando a utilização de borra oleosa para construção de estradas como a melhor alternativa dentre as técnicas apresentadas.

No Canadá, o *Alberta Energy and Utilities Board* utilizou resíduo oleoso na pavimentação de estradas, e após extensos e rigorosos estudos emitiu as recomendações para o uso ambientalmente seguro do resíduo oleoso em manutenção de estradas, pelo sistema conhecido como *road spreading*. Esses estudos indicaram os limites de concentração de alguns compostos presentes no resíduo oleoso, como: cloretos < 3.000 mg/kg, HTP < 5%, densidade $\geq 0,92 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fulgor $\geq 61 \text{ }^\circ\text{C}$. O resíduo oleoso deve ser incorporado na estrada na proporção máxima de 1 de resíduos para 3 de material total empregado na manutenção de estradas. Deve-se evitar a contaminação do resíduo com hidrocarbonetos halogenados, produtos químicos perigosos, óleos refinados ou lubrificantes, fluidos de perfuração, ou outros compostos deletérios. Essas características devem ocorrer até uma profundidade mínima de 1,6 m abaixo da base da camada de resíduo aplicado. A estrada deve estar distante no mínimo 30 m

horizontalmente da marca mais elevada de qualquer superfície de corpo de água (EUB, 1999).

5.2.13 ENCAPSULAMENTO

O encapsulamento de resíduos envolve os processos de solidificação e estabilização de contaminantes, por isso a denominação de *Stabilization Solidification Technology*. Essa tecnologia viabiliza o tratamento de resíduos perigosos por meio da melhoria das características físicas dos resíduos diminuindo a área superficial, reduzindo a solubilidade e estabilizando os compostos tóxicos (BALL, STEWART e SCHLIEPHAKE, 2011).

Na estabilização, os compostos tóxicos dos resíduos reagem quimicamente com determinados produtos químicos, reduzindo a solubilidade e toxicidade desses contaminantes. Na solidificação gera-se uma massa sólida monolítica que possui estabilidade química e características físicas aprimoradas, como a redução da área superficial, melhorando o manuseio para posterior disposição final (GUSTI, 2009; KARAMALIDIS e VOUDRIAS, 2007).

A tecnologia de encapsulamento de resíduos oleosos vem sendo estudada e adotada por algumas empresas como a PETROBRAS. Uma vez tratado o resíduo oleoso, o material resultante pode ser disposto em aterros. Essa tecnologia permite o tratamento de resíduos contendo contaminantes iônicos, como os metais pesados (ALVES e HOLANDA, 2005).

O processamento dos resíduos oleosos pela tecnologia de encapsulamento permite a reclassificação dos resíduos como classe II A, viabilizando a sua disposição em aterros. Nesses processos são utilizados adsorventes industriais, desenvolvidos para

adsorção e encapsulamento dos resíduos com estabilidade para lixiviação e solubilização. Silva *et al.* (2006) realizaram o encapsulamento de borras oleosas por meio da adição de 20% (p/p) de bentonita por um período de oito dias ocorrendo o clareamento na cor e alteração da consistência pastosa para uma textura arenosa. Após esse período, a borra encapsulada foi classificada como classe II A (não inerte), e a estabilidade das condições de solubilização e lixiviação permitem a disposição em aterros sanitários.

Os solos argilosos possuem baixa capacidade de adsorção para compostos orgânicos presentes nas borras oleosas (POON, LIO e TANG, 2001). Entretanto, modificações químicas por meio de deslocamento de íons trocáveis naturais nesses solos resultam aumento das propriedades adsorptivas para solutos orgânicos não iônicos. O aumento dessa absorção 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. Esse processo torna-se efetivo na remoção de benzeno, diclorobenzeno, percloroetano dos resíduos sólidos antes de sua disposição em aterros (MOSES, MENAKA e TAPASYA, 2003; LEONARD e STEGEMANN, 2010).

5.2.14 LANDFARMING

A utilização do solo para o tratamento de resíduo teve início na Europa no final do século XIX com a técnica de irrigação de áreas cultivadas com águas residuárias sanitárias. Na década de 1950, o processo de tratamento no solo despertou interesse nas empresas de refino de petróleo dos Estados Unidos, sendo as primeiras a desenvolver e praticar o tratamento no solo para seus resíduos e, este processo de tratamento

específico, denominou-se de *landfarming* (GENOUW *et al.*, 1994; SAYLES *et al.*, 1999; PICADO *et al.*, 2001).

O *landfarming* é uma tecnologia de biorremediação na qual os resíduos são espalhados e misturados à camada reativa do solo, de forma controlada, a fim de que a própria microbiota do solo atue como agente de degradação. O processo é realizado em grandes áreas, já que a biodegradação ocorre na camada superior do solo, onde a aerobiose é garantida. Os hidrocarbonetos no solo podem sofrer volatilização e biodegradação (MAILA e CLOETE, 2004; HEJAZI, HUSAIN e KHAN, 2003).

As tecnologias de *landfarming* são efetivas na remoção de hidrocarbonetos de petróleo, reduzindo-os, tipicamente a níveis inferiores a 1.000 ppm. Remediações a patamares inferiores requerem, de maneira geral, um maior tempo de residência, adições de inóculos, surfatantes e aragens frequentes (ANTUNES, EBOLE e PEREIRA Jr., 2006).

A norma NBR ISO 13.894 (ABNT, 1987) estabelece que o projeto, construção, operação e manutenção da tecnologia de *landfarming* devem ser realizados de forma a elevar ao máximo a degradação, a transformação e/ou imobilização de contaminantes da camada reativa do solo.

A construção de um *landfarming* previne ou minimiza a transferência de contaminantes para áreas adjacentes devido a existência de uma barreira lateral e camada impermeabilizante, que pode ser de polietileno de alta densidade ou argila compactada. A Figura 5.10 apresenta a tecnologia de *landfarming* com seus principais constituintes.

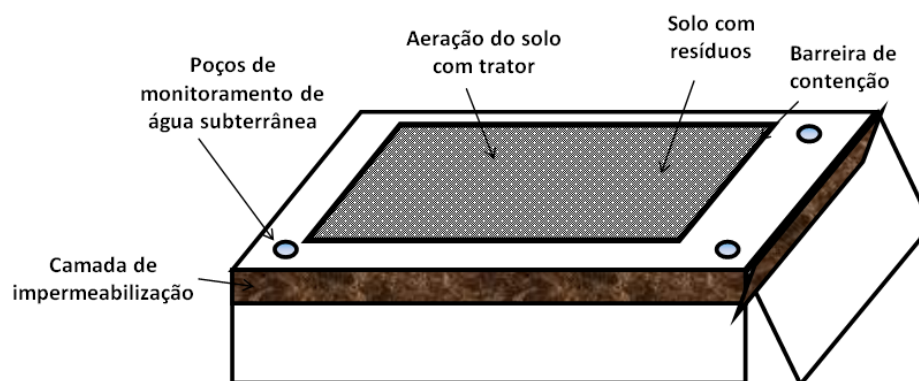


Figura 5.10: Sistema de *landfarming*

Fonte: Elaboração própria

As técnicas operacionais envolvem adição de nutrientes, umidificação, aeração e correção de pH do solo. Os macronutrientes adicionados são compostos a base de nitrogênio, fósforo e potássio sob a forma de fertilizantes comerciais e/ou uréia (MAILA e CLOETE, 2004; HARMSSEN *et al.*, 2007). A correção do pH do solo pode ser feita pela adição de óxidos de cálcio e magnésio. A aeração do solo é viabilizada por meio de arado acoplado a trator (MARIN, HERNANDEZ e GARCIA, 2005).

Em trabalhos realizados no Laboratório de Microbiologia Aplicada a Indústria do Petróleo da UFRJ foi avaliado o tratamento de resíduos oleosos em uma área de 1.000 m² de um *landfarming* localizado numa refinaria brasileira. Para tal foram empregadas metodologias operacionais de bioestimulação por meio de umidificação, fertilização e aeração. Paralelamente, foi isolada uma área denominada de célula controle. Os resultados obtidos, em 225 dias de tratamento, foram promissores considerando o tempo e a concentração inicial de contaminantes. O teor de hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP) decresceu 89,6% no solo tratado com uma taxa de degradação de 25,8 mg/kg.dia, enquanto o solo controle apresentou 22,4% de degradação (6,5 mg/kg.dia). A população de bactérias aeróbias, fungos filamentosos e

bactérias anaeróbias apresentou valor médio de $1,4 \times 10^7$, $2,6 \times 10^5$ UFC/g e $2,2 \times 10^6$ cels/g, respectivamente (SILVA, 2009).

Neste trabalho, foi avaliada a biodegradação de compostos mais recalcitrantes, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). Esses resultados estão apresentados na Figura 5.11.

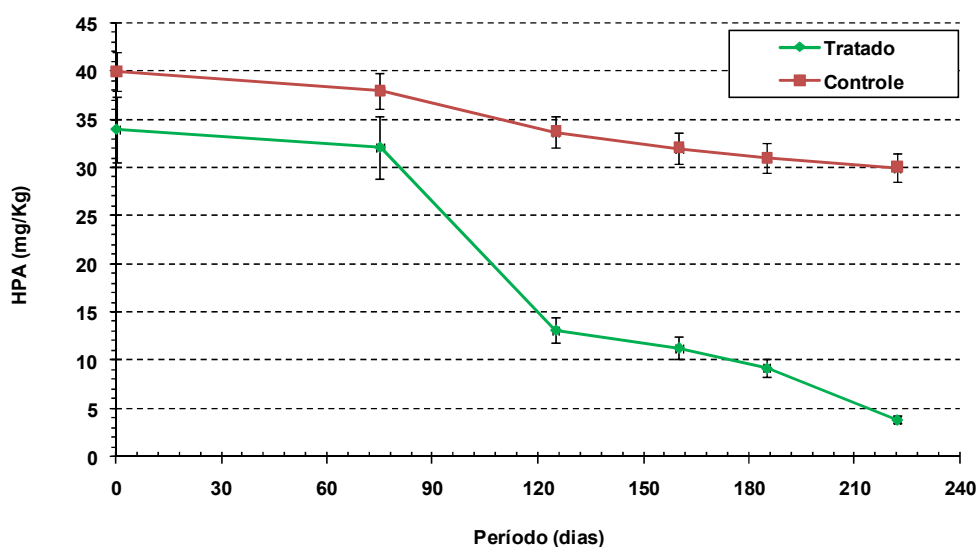


Figura 5.11: Degradação dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) prioritários da USEPA, nos solos tratados e controle
Fonte: Silva, 2009

Pela Figura 5.11 nota-se que no solo tratado o somatório dos 16 HPA prioritários segundo a USEPA iniciou com $34,17 \pm 3,25$ mg/kg e atingiu $3,87 \pm 1,13$ mg/kg após 225 dias de tratamento, equivalente a 88,7% de degradação. A velocidade de biodegradação foi mais acentuada entre 75 e 130 dias. No solo controle a concentração de HPA iniciou com 40,17 mg/kg e alcançou 29,79 mg/kg perfazendo somente 25,8% de degradação. A análise da eficiência do bioprocessamento através da quantificação de HPA se deve à reconhecida recalcitrância desses compostos.

Enfatiza-se a elevada mutagenicidade e carcinogenicidade causada por esses compostos (HARSEM *et al.*, 2007). Hejazi, Husain e Khan (2003) destacam que a

intoxicação pode ocorrer pelas vias dérmicas e aéreas, e os efeitos mais comuns são: alterações no DNA, troca de cromátídeos irmãos, aberrações cromossomiais e síntese descontrolada do DNA. Segundo Haritash *et al.* (2009), o mecanismo carcinógeno dos HPA envolve reações metabólicas de epoxidação por meio de monooxigenases (dependentes do citocromo P 450) formando moléculas estáveis capazes de se ligar ao DNA, induzindo, assim, a mutações e câncer.

Em vista desta problemática, as legislações ambientais estão cada vez mais severas em relação aos compostos policíclicos aromáticos. A legislação holandesa estabelece os seguintes valores máximos de HPA em solos semelhantes aos estudados nesse trabalho: 1,0 mg/kg como referência de qualidade; 20,5 mg/kg para alerta; e 40 mg/kg para intervenção em área industrial. Comparando-se com os resultados apresentados na Figura 5.11, nota-se que os solos tratados e controle estiveram abaixo do limite de intervenção em área industrial.

De acordo com a Figura 5.11, o solo tratado apresentou valores próximos ao padrão de referência de qualidade segundo a legislação holandesa. Entretanto o solo controle pode ser classificado como área de alerta, decorrente da concentração de HPA remanescente ser maior do que 20,5 mg/kg, o que implica no estabelecimento de pelo menos um plano de monitoramento para o local.

Picado *et al.* (2001) estudaram o tratamento de resíduo de coque pelo processo de *landfarming* contendo alta concentração de HPA (1.140 mg/kg), e após 3 meses obtiveram 63% de degradação, sendo mais acentuada para os compostos com 2 e 3 anéis benzênicos, e com uma velocidade de degradação média de 7,98 mg/kg.dia.

Sayles *et al.* (1999) avaliaram a degradação de HPA em *landfarming* em escala piloto. A concentração de HPA total variou de 2.800 mg/kg (início) para 1.160 mg/kg (final) em 175 dias, equivalente a uma velocidade de degradação de 9,37 mg/kg.dia.

Hamdi *et al.* (2007) avaliaram a biodegradação específica de antraceno (ANT), pireno (PYR) e benzo[a]pireno (B[a]P), e empregaram técnicas de bioestímulo e bioaumento para a remoção desses compostos. Os autores observaram completa degradação de ANT e PYR em apenas 30 dias, mas B[a]P reduziu de 1.000 mg/kg para 420 mg/kg em 90 dias. A velocidade de biodegradação foi coerente com o número de anéis benzênicos, sendo maior para o ANT e PYR, que possuem 3 e 4 anéis respectivamente, e mais lenta para o B[a]P, que pode estar relacionada com a forte interação dos 5 anéis benzênicos com a matriz sólida, resultando em baixa transferência de massa para os micro-organismos.

Dentre os HPA estudados, o benzo[a]pireno é o mais preocupante porque acumula-se na cadeia alimentar com propriedades físico-químicas semelhantes as de muitos inseticidas organoclorados como DDT, dieldrin e antrazina (HARITASH e KAUSHIK, 2009; MIKKONEN *et al.*, 2012).

5.2.15 BIOPILHAS

A tecnologia de biopilhas envolve a construção de pilhas de solo contaminado por meio de uma aeração constante e mais eficiente visando acelerar a atividade microbiana aeróbia. A adição de nutrientes a base de nitrogênio e fósforo aumenta a atividade microbiana, assim como o controle de umidade viabiliza melhores condições operacionais. Os micro-organismos degradam os hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas de solo diminuindo suas concentrações (ANTUNES, EBOLE e PEREIRA Jr.,

2006). As borras oleosas devem ser misturadas com solos contaminados para viabilizar a degradação de hidrocarbonetos.

As biopilhas devem ser construídas sobre uma base impermeável para evitar a lixiviação de contaminantes para aquíferos subterrâneos. Uma rede de dutos perfurados pode ser instalada na base das biopilhas e conectada a um compressor para promover a aeração do solo. Um sistema de coleta do lixiviado auxilia no controle da umidade e reduz o risco de contaminação ambiental. As biopilhas são cobertas para evitar a emissão de compostos orgânicos voláteis, assim como para protegê-las das intempéries (SEABRA *et al.*, 2006). A Figura 5.12 apresenta a tecnologia de biopilhas com os dispositivos de aeração, inoculação, coleta do lixiviado, umidificação e fertilização do solo.

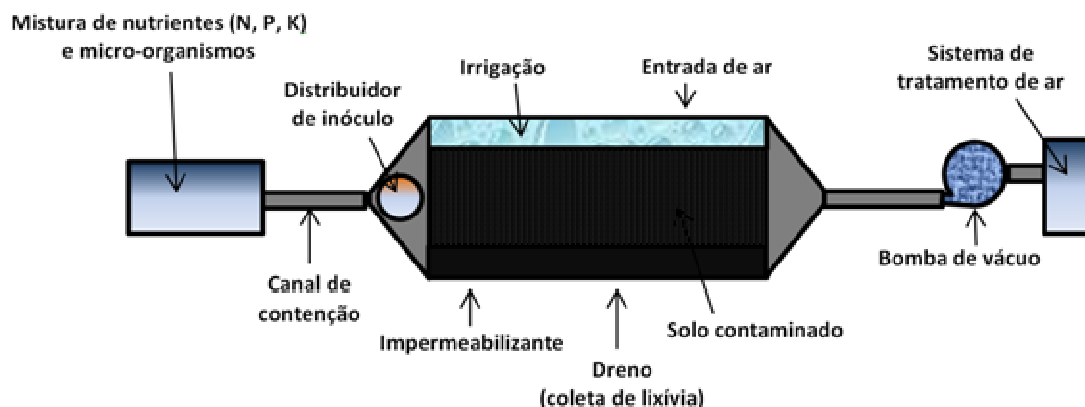


Figura 5.12: Tecnologia de biopilhas
Fonte: Adaptado de Antunes, Ebole e Pereira Jr., 2006

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

A tecnologia de biopilhas ainda oferece as seguintes desvantagens: pode não ser efetiva para altas concentrações de contaminantes (> 50.000 ppm de hidrocarbonetos totais de petróleo – HTP e > 2.500 ppm de metais pesados) que inibem o crescimento microbiano, os compostos orgânicos voláteis tendem a evaporar ao invés de serem biodegradados e os gases resultantes da aeração podem requerer tratamento antes do descarte para a atmosfera (KRIIPSALU e NAMMARI, 2010).

Kriipsalu, Marques e Maastik (2008) avaliaram a biodegradação de borras oleosas de unidades de floculação-flotação de uma refinaria, por meio da tecnologia de biopilhas usando diferentes materiais estruturantes: areia; resíduo oleoso maturado; resíduos alimentícios e resíduos de madeiras cortadas. Os resultados indicaram que o material estruturante de resíduos alimentícios permitiu uma maior porosidade do sistema e maior degradação de HTP e HPA.

Wang *et al.* (2012) avaliaram a degradação de HTP por tratamento em biopilhas estimuladas com talos de algodão (agentes para aumentar a porosidade) e nutrientes. A atividade metabólica, a diversidade e quantidade de micro-organismos aumentaram significativamente após a adição de talos de algodão, além de formar uma camada mais homogênea.

5.2.16 BIORREATORES

A tecnologia de biorreatores vem sendo desenvolvida principalmente para o tratamento de efluentes industriais líquidos. Entretanto, esses equipamentos podem ser adaptados para o tratamento de resíduos oleosos, viabilizando a degradação de compostos recalcitrantes com maior eficiência (RISER-ROBERT, 1998; ROBLES-GONZÁLEZ, FAVA e POGGI-VARALDO, 2008; RIZZO *et al.*, 2010).

Nos biorreatores os micro-organismos podem ser utilizados no meio reacional em suspensão ou aderidos a um suporte (imobilizados). Para o tratamento de resíduos oleosos, os micro-organismos são mantidos em suspensão, crescendo na fase aquosa e metabolizando os hidrocarbonetos adsorvidos na fase sólida ou em suspensão. Esses biorreatores possuem agitação mecânica com hélices ou injeção contínua de ar para permitir homogeneização do sistema reacional (LIMA *et al.*, 2011; UPRETI *et al.*, 2009). As borras oleosas devem ser misturadas com solos contaminados para viabilizar a degradação de hidrocarbonetos. A Figura 5.13 apresenta a tecnologia de biorreatores.

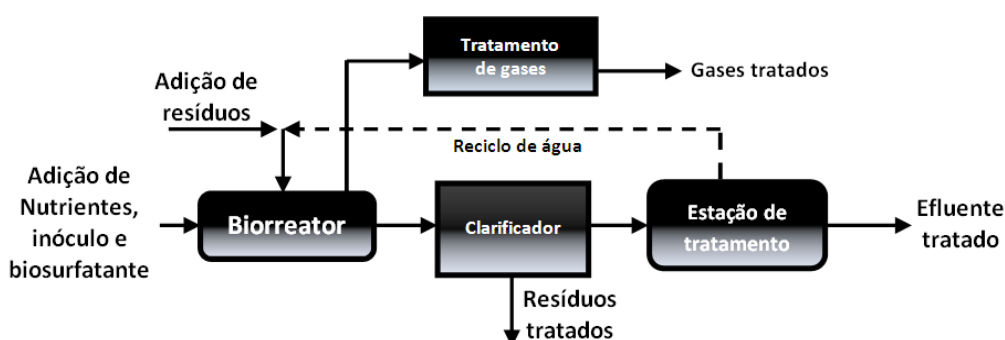


Figura 5.13: Biorreatores para o tratamento de resíduos
Fonte: Elaboração própria

Os biorreatores do tipo lamas (*Soil slurry bioreactors*) são os mais comuns para o tratamento de borras oleosas, e consistem em sistemas que operam em fase semissólida com fração aquosa entre 40 a 90% (v/v) (MACHÍN-RAMÍREZ *et al.*, 2008). Ururahy *et al.* (1998) argumentam que os bioprocessos apresentam vantagens em relação às tecnologias térmicas, os quais demandam altos custos energéticos e causam emissões atmosféricas de poluentes.

De acordo com Soriano *et al.* (2007), os biorreatores têm vantagens em relação as tecnologias de *landfarming* e biopilhas, tais como: controle de emissões atmosféricas e efluentes gerados; monitoramento e controle das condições operacionais (pH, temperatura, teor de umidade, concentração de oxigênio dissolvido); homogeneização

do sistema (agitação contínua ou injeção de ar); monitoramento da degradação dos poluentes; incorporação de aditivos no biorreator (água, micro-organismos, surfatantes, nutrientes, corretivos de pH e co-substratos); sistema de aeração facilitado; inexistência de interferência do ambiente externo com os poluentes dentro do biorreator.

Entretanto a tecnologia de biorreatores possui desvantagens relacionadas aos custos operacionais, que são mais altos do que os tratamentos *in situ*, devido ao consumo de energia e insumos, construção de equipamentos auxiliares, mão-de-obra adicional e manutenção periódica (ALSHAMMARI *et al.*, 2008).

De acordo com Ward e Singh (2003), um sistema de biorreatores com capacidade de $4,55 \times 10^6$ litros foi usado para tratar resíduos oleosos na refinaria da Costa do Golfo, uma das maiores do mundo. O volume nominal de sólidos foi de 10%. Um sistema de aeração e agitação foi utilizado para aumentar a biodegradação. O bioprocessos foi inoculado com micro-organismos hidrocarbonoclasticos, com destaque para os gêneros *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Ochrabactrum*, *Pseudomonas/Flavimonas*, *Rhodococcus* e *Stenotrophomonas*. A redução de 50% de óleos e graxas ocorreu entre 80 a 90 dias.

Soriano *et al.* (2007) patentearam um biorreator horizontal equipado com agitador dotado de pás geometricamente específicas projetadas visando à minimização do consumo de água e energia no bioprocessos, bem como baixa geração de efluentes líquidos e de emissões atmosféricas. Essa invenção corresponde a um biorreator adequado para efetuar o processo de degradação biológica de hidrocarbonetos do petróleo.

5.3 ANÁLISE DAS SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS APLICADAS AO TRATAMENTO DE BORRAS OLEOSAS

O objetivo das tecnologias aplicáveis às borras oleosas é reutilizar, reciclar ou destinar os resíduos oleosos da forma mais eficiente e ambientalmente correta. A opção de tratamento escolhida dependerá da quantidade e tipo de borra oleosa, presença de sedimentos contaminados, o local da geração de resíduo oleoso, considerações legais e ambientais, e os custos operacionais envolvidos.

A quantidade de borras oleosas geradas é uma variável de decisão importante, pois cada tecnologia tem sua capacidade de processamento específica. Uma refinaria de alto processamento de petróleo, como REDUC, REPLAN, REVAP, REPAR e RELAM, podem utilizar as tecnologias de destilação destrutiva, dessorção térmica, coprocessamento em fornos de clinquerização, centrifugação, biorreatores ou conversão a baixa temperatura, as quais possuem capacidade de tratar grandes volumes de resíduos.

As refinarias de baixa e média capacidade de processamento de petróleo, como Ipiranga, Lubnor, RECAP, REMAN, Guamaré, Univen, REFAP, REGAP e RPBC, podem utilizar as tecnologias que tratam baixos volumes de resíduos, como encapsulamento, incorporação em materiais cerâmicos, desenvolvimento de materiais impermeabilizantes, *landfarming*, biopilhas, incineração, plasma térmico ou liquefação por micro-ondas. Deve-se considerar ainda o tipo de petróleo que é processado na refinaria, pois petróleo pesado ($^{\circ}\text{API} < 18$) gera maior quantidade de borras oleosas.

A caracterização de borras oleosas é importante para a indicação da tecnologia que será aplicada. A classificação completa da NBR ISO 10.004 (ABNT, 2004a) pode ser reduzida na quantificação de parâmetros determinantes, tais como pH, poder

calorífico inferior e superior, fração aquosa, teor de sedimentos, hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e os elementos químicos bário, chumbo, cromo, níquel, mercúrio, vanádio e zinco. Os resultados analíticos desses parâmetros permitem classificar a qual tipo de borra oleosa pertence o resíduo coletado.

O teor de água na borra oleosa é uma variável importante na decisão da tecnologia que será aplicada. Por exemplo, borras oleosas com alto teor de água podem ser indicadas para tratamento via centrifugação, biorreatores, *landfarming* e biopilhas. Entretanto, é indesejável para processos térmicos, tais como incineração, coprocessamento, destilação destrutiva, dessorção térmica, plasma térmico e conversão a baixa temperatura.

Se a concentração de metais pesados como chumbo, mercúrio, cromo e zinco estiver alta, os processos biológicos são extremamente prejudicados, assim como a concentração de HPA e BTEX pode ter efeitos inibitórios para os micro-organismos (ZUKAUSKAITE *et al.*, 2008). Para borras oleosas com alto teor de metais pesados, pode-se utilizar a tecnologia de plasma térmico, a qual permite destruir os metais, ou encapsulamento. O pH, que expressa o grau de acidez ou basicidade de um resíduo, é uma variável determinante na escolha da tecnologia. Por exemplo, para tratamentos biológicos, o mais indicado é que o resíduo apresente valores de pH entre 6 e 8 a fim de possibilitar o desenvolvimento de comunidades biológicas. E para as tecnologias de encapsulamento, incorporação em materiais cerâmicos e desenvolvimento de materiais impermeabilizantes, valores de pH acima de 8 viabilizam a inertização de metais tornando-os insolúveis (OLLIVIER e MAGOT, 2005; HAMDI *et al.*, 2006; KRIIPSALU *et al.*, 2007).

A concentração de óleos e graxas (O&G) também é uma variável decisiva, porque se este estiver alto pode ocorrer inibição microbológica. Entretanto, para os processos físico-químicos, quanto maior a concentração de O&G na borra oleosa, maior será a indicação para a recuperação de óleos pelas tecnologias de liquefação por micro-ondas, centrifugação, destilação destrutiva ou conversão a baixa temperatura.

A caracterização de uma determinada borra oleosa pode indicá-la como pertencente em um dos quatro tipos: borra oleosa com baixo teor de O&G; óleo e água (se a umidade for alta); óleo e sedimentos (se a concentração de elementos químicos for elevada); e borra oleosa com alto teor de O&G. Analisando os equipamentos de uma refinaria de petróleo, uma borra oleosa com baixo teor de O&G geralmente é proveniente de limpeza de equipamentos da planta de refino, tais como torres de destilação, unidades de craqueamento, hidrotreatamento, reforma catalítica, isomerização, alquilação e/ou coqueamento retardado (JOSEPH e JOSEPH, 2009). Um resíduo oleoso do tipo óleo e água é gerado nas estações de tratamento de efluentes, tais como separadores de água e óleo (SAO), flotadores e floculadores. Uma borra oleosa contendo alto teor de sedimentos é gerada nas dessalgadoras ou dessalinizadores.

Já uma borra oleosa com alto teor de óleos e graxas é proveniente da limpeza de tanques de armazenamento de petróleo cru e derivados escuros (óleos combustíveis, cimento asfáltico do petróleo e lubrificantes) (ZHANG *et al.*, 2009). A Tabela 5.1 apresenta as tecnologias mais indicadas para cada tipo de borra oleosa, levando-se em consideração possíveis reaproveitamentos de óleos extraídos e as características de cada tecnologia, as quais são classificadas como método físico, biológico ou físico-químico.

Tabela 5.1: Tipos de borras oleosas e tecnologias indicadas

Tipos de borras oleosas	Tecnologias aplicáveis às borras oleosas														
	Aterro industrial	Incineração	Coprocessamento	Dessorção térmica	Plasma térmico	Liquefação por micro-ondas	Centrifugação	Destilação destrutiva	Conversão a baixa temperatura	Incorporação em materiais cerâmicos	Materiais impermeabilizantes	Encapsulamento	<i>Landfarming</i>	Biopilhas	Biorreatores
Borra oleosa com baixo teor de O&G		X	X		X	X	X	X	X						
Óleo e água							X						X	X	X
Óleo e sedimentos			X	X			X	X	X	X	X	X			
Borra oleosa com alto teor de O&G		X	X	X						X	X	X	X	X	X
Característica da tecnologia	F	FQ	FQ	FQ	FQ	FQ	F	FQ	FQ	FQ	FQ	FQ	B	B	B

F: Método físico; FQ: Físico-químico; B: Biológico

Fonte: Elaboração própria

Analisando a Tabela 5.1, verifica-se que cada tipo de borra oleosa pode utilizar mais de uma tecnologia. Nesse caso, o critério de decisão para escolha da tecnologia deverá incorporar outras variáveis de decisão, tais como custos operacionais, requisitos legais (legislação) e ambientais (possíveis impactos ambientais causados pela tecnologia utilizada). Os custos operacionais das tecnologias aplicáveis às borras oleosas são apresentados no Capítulo 6.

A Tabela 5.2 apresenta uma matriz consolidada de impactos ambientais de tecnologias aplicáveis às borras oleosas. Essa matriz foi construída por meio de pesquisas com 7 especialistas da área, conforme Anexo I. Dessa forma, foram atribuídos os conceitos de Muito Baixo (MB), Baixo (B), Médio (M), Alto (A) e Extremo (E) para cada um dos impactos ambientais que cada tecnologia pode causar. Por exemplo, para a

tecnologia de coprocessamento em fornos de clínquerização, o uso de água é muito baixo, o uso de energia é alto, a geração de efluentes é baixo, a geração de resíduos sólidos é baixo, o risco de contaminação de aquíferos é baixo e a poluição atmosférica é extremo.

Tabela 5.2: Matriz de impactos ambientais de tecnologias aplicáveis às borras oleosas

Tecnologias	Uso de água	Uso de energia	Geração de efluentes	Geração de resíduos sólidos	Risco de contaminação de aquíferos	Poluição atmosférica	Comentários
Aterro industrial	MB	MB	M	B	E	M	<ul style="list-style-type: none"> - Os aterros demandam grandes áreas; - os aquíferos devem ser monitorados; - o chorume gerado pode levar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, e em alguns casos pode ser irreversível. As áreas de aterros industriais devem ser impermeabilizadas para evitar a lixiviação de contaminantes; - os aterros industriais devem ser cobertos para impedir a ação de águas pluviais. - Os aterros industriais não considerados como tratamento, e sim como método de disposição final de resíduos.
Incineração	B	A	B	M	M	E	<ul style="list-style-type: none"> - A presença de sais nas borras oleosas pode acarretar em problemas de corrosão nos equipamentos de incineração; - os sistemas de lavagem de gases devem ser eficientes para evitar a poluição do ar e formação de compostos ainda mais tóxicos como as dioxinas e furanos; - a destruição dos resíduos oleosos deve ser controlada para evitar explosões nos fornos; - as cinzas e escórias geradas nos incineradores devem armazenadas em aterros industriais controlados.

MB: Muito Baixo; B: Baixo; M: Médio; A: Alto; E: Extremo

Tecnologias	Uso de água	Uso de energia	Geração de efluentes	Geração resíduos sólidos	Risco de contaminação de aquíferos	Poluição atmosférica	Comentários
Coprocessamento em fornos de clínquerização	MB	A	B	B	B	E	<ul style="list-style-type: none"> - A presença de metais pesados nas borras oleosas pode comprometer a integridade dos fornos rotativos causados por corrosão; - as emissão de compostos poliaromáticos pode aumentar a poluição do ar por emissão de furanos e dioxinas; - os constituintes de borras oleosas podem comprometer a qualidade do cimento produzido; - incorporação de borras oleosas como matéria-prima com alto poder calorífico, substituinte de insumos como carvão.
Dessorção térmica	B	A	B	M	B	A	<ul style="list-style-type: none"> - Permite remover uma grande variedade de contaminantes orgânicos e de alguns metais que podem ser convertidos às suas formas voláteis; - os tipos dos contaminantes, as características do solo, incluindo a textura e o tempo de residência do material nos equipamentos são fatores importantes para o desempenho dessa tecnologia; - processo aplicado no tratamento de borras oleosas requer a blendagem com solos contaminados; - elevado risco de contaminação atmosférica.
Destilação destrutiva	MB	A	B	M	B	A	<ul style="list-style-type: none"> - O alto teor de compostos orgânicos e umidade são limitantes para o desempenho desse processo; - o alto teor de sedimentos pode danificar os equipamentos. Partículas maiores do que 60 mm de diâmetro devem ser removidos antes do processamento; - a tecnologia converte resíduos oleosos orgânicos em gases e resíduos sólidos inertes, por meio de aquecimento.

MB: Muito Baixo; B: Baixo; M: Médio; A: Alto; E: Extremo

Tecnologias	Uso de água	Uso de energia	Geração de efluentes	Geração de resíduos sólidos	Risco de contaminação de aquíferos	Poluição atmosférica	Comentários
Liquefação por micro-ondas	MB	E	M	B	B	M	- Tratamento da água oleosa gerada em uma ETDI (Estação de Tratamento de Despejos Industriais); - processo de extração da água contida nas borras oleosas, por meio da destruição por radiação dos compostos emulsificantes em conjunto com um feixe de micro-ondas; - os resíduos oleosos gerados nesse processo podem ser energeticamente reutilizados.
Centrifugação	B	A	M	M	M	B	- Águas oleosas resultantes desse processo necessitam de um tratamento adicional através de uma estação de tratamento de efluentes; - mecanismos físicos permitem a extração de água de borras oleosas; - o óleo recuperado pode ser reutilizado no processo de refino, desde que atenda as especificações tais como teor de metais pesados.
Plasma térmico	B	E	B	B	B	M	- Destruição dos resíduos de forma rápida; - aplicação em diversos tipos de resíduos; - necessidade de pequena área para instalação e operação; - destruição de aproximadamente 99% dos resíduos.
Conversão a baixa temperatura	MB	A	M	B	B	A	- Processo pirolítico em baixa temperatura (temperatura de 380 a 450 °C); - os gases e a água tratada podem ser recirculados num sistema de co-geração de energia, diminuindo o custo final da operação.

MB: Muito Baixo; B: Baixo; M: Médio; A: Alto; E: Extremo

Tecnologias	Uso de água	Uso de energia	Geração de efluentes	Geração de resíduos sólidos	Risco de contaminação de aquíferos	Poluição atmosférica	Comentários
Incorporação em materiais cerâmicos	B	M	B	B	B	M	<ul style="list-style-type: none"> - Pode ocorrer evaporação da parte leve, oxidação e resinificação das borras oleosas, formação de conglomerados micelar-coloidal e precipitação adicional de contaminantes; - incorporação de borras oleosas como matéria-prima na massa argilosa; - essa técnica tem baixo impacto ambiental, entretanto cuidados são necessários na manipulação e utilização dos produtos resultantes.
Produção de materiais impermeabilizantes	B	M	B	B	M	A	<ul style="list-style-type: none"> - Deve-se realizar um ensaio de lixiviação para evitar a contaminação das águas subterrâneas e superficiais; - avaliações devem ser feitas sobre a geomorfologia da estrada e o meio ambiente de seu entorno, tais como flora e fauna; - geração de resíduo sólido aplicável como material impermeabilizante como constituintes de pavimentação asfáltica.
Encapsulamento	MB	B	B	B	A	B	<ul style="list-style-type: none"> - Deve-se realizar um ensaio de lixiviação para evitar a contaminação das águas subterrâneas e superficiais; - a técnica viabiliza o tratamento de resíduos contendo contaminantes iônicos, como os metais pesados; - tecnologia que envolve processos de solidificação e estabilização de contaminantes; - o resíduo resultante tem melhores características físicas e de manuseio com menor área superficial.

MB: Muito Baixo; B: Baixo; M: Médio; A: Alto; E: Extremo

Tecnologias	Uso de água	Uso de energia	Geração de efluentes	Geração resíduos sólidos	Risco de contaminação de aquíferos	Poliuição atmosférica	Comentários
<i>Landfarming</i>	B	B	M	M	A	M	<ul style="list-style-type: none"> - Limitado na remoção de compostos recalcitrantes, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; - pode acarretar em problemas de emissão de compostos orgânicos voláteis e contaminação das águas subterrâneas e superficiais; ocorre biodegradação por micro-organismos autóctones e/ou alóctones; - técnicas de fertilização com NPK, aeração e umidificação do solo aceleram a degradação de hidrocarbonetos; - necessidade de grandes áreas e impermeabilização para evitar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas.
Biopilhas	B	B	M	M	M	M	<ul style="list-style-type: none"> - Disposição de resíduos oleosos em pilhas; - atividade microbiana aeróbia estimulada por um sistema de aeração constante usando compressores ou bombas a vácuo; adição de umidade e nutrientes como nitrogênio e fósforo; as biopilhas são construídas em áreas impermeabilizadas para evitar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas; - elevados tempos de bioprocessamento e riscos acentuados de contaminação do ar por compostos orgânicos voláteis; - limitado para alta concentração de hidrocarbonetos e metais pesados.
Biorreatores	B	M	M	M	B	B	<ul style="list-style-type: none"> - O consumo energético é elevado; processos eficazes na degradação de compostos altamente recalcitrantes; - as condições operacionais podem ser mais bem controladas, tais como temperatura, teor de oxigênio, agitação, pH e demais variáveis.

MB: Muito Baixo; B: Baixo; M: Médio; A: Alto; E: Extremo

Os conceitos de impactos ambientais da Tabela 5.2 correspondem aos resultados finais da coluna 8 do Anexo I, que foram obtidos pela média ponderada dos conceitos atribuídos por cada especialista (colunas 1 a 7 do Anexo I). A consulta aos especialistas ocorreu por meio de envio da Tabela 5.2, isenta de conceitos e solicitando-os a atribuição dos mesmos. A abrangência dos impactos ambientais das tecnologias inclui os equipamentos, dispositivos e instalações destinadas a conter, armazenar e tratar as emissões atmosféricas, efluentes industriais e resíduos sólidos gerados no processamento de borras oleosas. O risco de contaminação de aquíferos corresponde a probabilidade de impacto ambiental nas águas subterrâneas considerando as instalações supracitadas.

Do Anexo I nota-se que o impacto de uso de água, geração de efluentes e risco de contaminação de aquíferos apresentaram baixa divergência entre os especialistas. Os campos em branco representam 20% de abstenção, sobretudo para as tecnologias de liquefação por micro-ondas e destilação destrutiva. Os especialistas 4, 5 e 7 não atribuíram conceitos para todas as tecnologias e justificaram pelo desconhecimento das mesmas. Considerando todas as tecnologias, o tratamento de borras oleosas mostra-se com muito baixo uso de água, médio uso de energia, baixa geração de efluentes e resíduos sólidos, muito baixo risco de contaminação de aquíferos e alta poluição atmosférica.

CAPÍTULO 6

ANÁLISE ECONÔMICA DAS TECNOLOGIAS DE APLICÁVEIS ÀS BORRAS OLEOSAS

Este Capítulo apresenta um mapeamento de custos das tecnologias disponíveis comercialmente para o tratamento de borras oleosas. A pesquisa foi realizada por meio de material disponibilizado pelos fabricantes, artigos científicos e patentes identificando-se alguns fabricantes, licenciadores e *joint ventures* que possuem projetos e/ou tecnologias, em diferentes estágios de desenvolvimento.

6.1 CUSTOS OPERACIONAIS DAS TECNOLOGIAS APLICÁVEIS ÀS BORRAS OLEOSAS

Os custos relacionados com as tecnologias aplicáveis às borras oleosas dependem de alguns parâmetros, dentre os quais se destacam a capacidade de processamento, o fator de utilização e a complexidade da tecnologia (ALSHAMMARI *et al.*, 2008; BALL, STEWART e SCHLIEPHAKE, 2011). A seguir são apresentados estudos sobre custos de tratamento de borras oleosas na literatura.

A *Federal Remediation Technology Roundtable* (FRTR, 2011) desenvolveu um guia das tecnologias de tratamento de resíduos oleosos, considerando as características das técnicas disponíveis nos EUA incluindo os custos operacionais, os quais são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Custos operacionais das tecnologias aplicáveis às borras oleosas

Tecnologias	Custo (US\$/m³)	Observações
Biopilhas	130 – 260	Os custos operacionais estão associados ao pré e pós-tratamento dos resíduos, adição de nutrientes, sistema de aeração por compressores ou bombas a vácuo. As biopilhas são relativamente simples e requerem pouco pessoal para operação e manutenção.
<i>Landfarming</i>	< 100	Custos relativos à aeração do solo com arado acoplado a trator, fertilização com NPK e umidificação. A tecnologia de <i>landfarming</i> requer pouco pessoal para operação e manutenção.
Biorreatores	130 – 200	O custo operacional de biorreatores pode aumentar para 160-210 US\$/m ³ , se tiver um sistema de tratamento dos compostos orgânicos voláteis emitidos durante o bioprocessamento.
Encapsulamento	124 – 190	Os custos envolvem as etapas de solidificação e estabilização, as quais incluem aditivos químicos como cal hidratada, cimento, betume e carvão ativado. Considerando o tratamento de 1.500 m ³ de resíduos.
Incineração	914 – 1.399	Os custos avaliados consideraram um teor de umidade de 20 a 55%. Para tratamento de 3.000 m ³ de resíduos.
Destilação destrutiva	~ 330	Os custos estão associados ao leito fluidizado circulante que utiliza ar em alta velocidade para circular e suspender as partículas de resíduos em um <i>loop</i> de aquecimento e opera em temperaturas de aproximadamente 430 °C. Para 20.000 toneladas de resíduos.
Dessorção térmica	44 – 110	Os resíduos são aquecidos a temperaturas entre 90 e 320 °C promovendo a destruição de mais de 95% dos compostos tóxicos. Sistemas de controle das emissões atmosféricas são necessários tais como lavadores de gases. Considerando o tratamento de 300.000 toneladas de resíduos.

Fonte: *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, version 4.0* (FRTR, 2011)

De acordo com Milanez, Fernandes e Porto (2009), os preços para coprocessamento em fornos de clínquerização, no estado de São Paulo, variam de 150 a 800 R\$/ton. O custo do serviço de disposição em aterros industriais varia entre 200 a 400 R\$/ton e a incineração entre 500 a 3.000 R\$/ton. Dessa forma, o mercado de

coprocessamento vem crescendo no país; no período 1991-2003, foram coprocessados, em média, 125.000 ton/ano, mas somente em 2004, o total foi de 400.000 toneladas de resíduos. Considerando que são gerados anualmente no país cerca de 2,1 milhões toneladas de resíduos perigosos e o parque cimenteiro brasileiro tem capacidade para coprocessar aproximadamente 1,5 milhão de toneladas por ano, a perspectiva é de crescimento acelerado desse setor nos próximos anos. Entretanto, considerando as características dessa tecnologia, conforme apresentada no Capítulo 5, esse crescimento poderá impactar negativamente ao meio ambiente e a saúde humana, reforçando a necessidade de se fazer uma caracterização da borra oleosa a ser coprocessada.

Zhang *et al.* (2010) desenvolveram uma modelagem de programação multiobjetiva usando a lógica estocástica robusta Fuzzy aplicada ao gerenciamento de resíduos da indústria do petróleo. Os dois objetivos principais desta modelagem foram: minimizar o custo operacional, o qual inclui armazenamento, transporte e tratamento de resíduos; e minimizar os resíduos enviados para aterros industriais. Os resultados indicaram dois cenários possíveis: o custo total seria minimizado em US\$ 331,62 milhões e redução de 2,0424 milhões de toneladas de resíduos enviados para aterros industriais; o segundo cenário focado na minimização do custo corresponde a uma redução de US\$ 447,96 milhões do custo total, embora minimização de 1,6483 milhão de toneladas de resíduos dispostos em aterros industriais. Os autores enfatizam que neste caso a decisão de mercado deve focar no objetivo de minimização do custo operacional.

Ball, Stewart e Schliephake (2011) ressaltaram que, na Austrália, os custos para encapsulamento (solidificação/estabilização) de resíduos de perfuração de poços de petróleo variam de 100 a 250 US\$/ton excluindo os custos de disposição em aterros

industriais. Os mesmos autores destacaram que o investimento para a instalação de um incinerador que processa entre 3 a 10 toneladas por hora variou de US\$ 5 a 7 milhões. O custo mínimo para tratar resíduos sólidos, por incineração, com 10% de hidrocarbonetos foi de 500 US\$/ton. O investimento para instalação de uma planta de dessorção térmica que processe entre 3 a 10 ton/h variou entre US\$ 5 a 8 milhões. O custo operacional para a dessorção térmica situou-se na faixa de 400 a 1.500 US\$/ton. O custo para tratamento de resíduos de perfuração de petróleo foi menor que 350 US\$/ton.

Alshammari *et al.* (2008) modelaram os dados de gerenciamento de resíduos da indústria do petróleo no Kuwait por 10 anos, perfazendo um total de 67.772 toneladas de borras oleosas geradas em flotores, floculadores, *sloop*, trocadores de calor, separadores de água-óleo e tanques de armazenamento. Os resultados da modelagem permitiram um gerenciamento dos resíduos oleosos com foco em eficiência na utilização de equipamentos, sistemas de controles ambientais e custos operacionais. Assim, os autores sugerem que a borra oleosa emulsionada de *sloop*, de tanques de armazenamento, de flotores a ar dissolvido e de trocadores de calor devem ser tratadas por destilação destrutiva. As demais tecnologias como tratamento químico e encapsulamento não resultaram em vantagens competitivas.

McGowan, Greer e Lawless (1996) avaliaram os custos das tecnologias de remediação para tratamentos térmicos e não-térmicos. As tecnologias de incineração e conversão a baixa temperatura apresentaram custos de 1.000 US\$/ton e 60 US\$/ton, respectivamente, considerando o tratamento de 30.000 toneladas de resíduos. O custo operacional de biorreatores de lamas situou-se entre 288 a 300 US\$/m³. O custo operacional da tecnologia de encapsulamento foi de 104 US\$/m³.

De acordo com Huang e Tang (2007), os reatores de plasma térmico necessitam de significativas quantidades de energias para atingir os altos valores de temperatura, o que compromete consideravelmente o custo operacional desta tecnologia. Entretanto quando o resíduo apresenta elevado poder calorífico, como no caso das borras oleosas, o custo operacional torna-se reduzido. O investimento inicial para a construção de planta de processamento de 300 kg/h de resíduos foi de US\$ 1.500.000. O consumo específico de energia foi de 1 kWh/kg e o preço de energia elétrica foi de 0,05 US\$/kWh. Logo, o custo operacional desta tecnologia foi de 50 US\$/ton.

Pickler *et al.* (2010) destacam que os custos das tecnologias de plasma térmico e encapsulamento situam-se na faixa de 150 US\$/ton. Maga e Goetz (2008) desenvolveram um biorreator capaz de tratar de 11.355 a 15.140 litros de borras oleosas por mês. O custo do tratamento biológico foi de 176,37 US\$/ton, incluindo custo operacional, manutenção e depreciação do equipamento.

Price *et al.* (2003) ressaltam que os custos para aterros industriais situa-se na faixa de 100 a 150 US\$/ton. Maila e Cloete (2004) descrevem que o custo médio associado com tratamento de solo contaminado com hidrocarbonetos varia de 30 a 70 US\$/ton.

Pickler *et al.* (2010) desenvolveram um processo multifásico para tratar borras oleosas e obter hidrocarbonetos e outros produtos, sendo constituído de um sistema de alimentação, gás inerte, sistema de redução de pressão interna, reator tubular com três zonas de aquecimentos dispendo de um transporte helicoidal para transferir a massa interna no reator, condensador para recuperação de hidrocarbonetos e água. Os autores descrevem que para tratar 500 kg/h, essa tecnologia tem um custo anual de US\$ 1

milhão, mas com uma taxa interna de retorno de 37-40% com a comercialização dos hidrocarbonetos formados no processo.

Goldman (2008) patenteou um processo de liquefação e dispersão de borras oleosas usando sistemas de centrífugas, decantadores, hidrociclones e vários tipos de separadores líquido-sólidos. Esta tecnologia apresenta um custo operacional de 100 a 200 US\$/m³.

Antunes, Ebole e Pereira Jr. (2006) destacam que no processo de biopilhas, o tempo de tratamento e o custo operacional variam de 1 a 4 meses e 92 US\$/m³, respectivamente.

Semple, Reid e Fermor (2001) apresentaram os custos operacionais das tecnologias: dessorção térmica (25-225 US\$/ton); incineração (50-1.200 US\$/ton); *landfarming* (10-90 US\$/ton); biopilhas (15-35 US\$/ton); e biorreatores (50-85 US\$/ton).

A Tabela 6.2 apresenta a compilação dos custos operacionais das tecnologias de borras oleosas.

Tabela 6.2: Custos por tecnologia aplicável às borras oleosas

Tecnologias	Custo de tratamento (US\$/ton) Referências	Custo médio (US\$/ton)
Aterro industrial	100 – 200 ^A (Milanez, Fernandes e Porto, 2009) 100 – 150 (Price <i>et al.</i> , 2003)	137
Incineração	914 – 1.399 (FRTR, 2011) 252–1.513 ^A (Milanez, Fernandes e Porto, 2009) ~ 500 (Ball, Stewart e Schliephake, 2011) ~ 1.000 (McGowan, Greer e Lawless, 1996) 50 – 1.200 (Semple, Reid e Fermor, 2001)	853
Coprocessamento em fornos de clinquerização	75,7 – 403,6 ^A (Milanez, Fernandes e Porto, 2009)	240
Dessorção térmica	44 – 110 (FRTR, 2011) 400 – 1.500 (Ball, Stewart e Schliephake, 2011) 25- 225 (Semple, Reid e Fermor, 2001)	384
Plasma térmico	150 (Pickler <i>et al.</i> , 2010)	150
Centrifugação	113 – 227 ^B (Goldman, 2008)	170
Destilação destrutiva	~ 330 (FRTR, 2011)	330
Conversão a baixa temperatura	~ 60 (McGowan, Greer e Lawless, 1996)	60
Encapsulamento	124 – 190 (FRTR, 2011) 100 – 250 (Ball, Stewart e Schliephake, 2011) ~ 118 ^B (McGowan, Greer e Lawless, 1996)	156
<i>Landfarming</i>	< 100 (FRTR, 2011) 10 – 90 (Semple, Reid e Fermor, 2001) 10 – 60 (USEPA, 2000) 30 – 70 (Maila e Cloete, 2004)	52
Biopilhas	130 – 260 (FRTR, 2011) ~ 92 (Antunes, Ebole e Pereira Jr., 2006) 15 – 35 (Semple, Reid e Fermor, 2001)	106
Biorreatores	130 – 200 (FRTR, 2011) 327 – 340 ^B (McGowan, Greer e Lawless, 1996) ~ 50 (Huang e Tang, 2007) ~ 176 (Maga e Goetz, 2008) 50 – 85 (Semple, Reid e Fermor, 2001)	170

A: considerando a cotação média do dólar em 2009 de 1 US\$ = 1,982 R\$

B: considerando a densidade média de borras oleosas de 0,8806 ton/m³ (AIRES, 2002)

De acordo com os valores apresentados na Tabela 6.2, os custos operacionais dessas tecnologias são variáveis porque dependem dos fatores como capacidade de processamento, fator de utilização e complexidade da tecnologia. As informações para os custos de liquefação por micro-ondas, incorporação em materiais cerâmicos e impermeabilizantes não foram encontradas na literatura.

CAPÍTULO 7

HEURÍSTICA PARA ESCOLHA DA TECNOLOGIA APLICÁVAL ÀS BORRAS OLEOSAS

O tratamento industrial de borras oleosas requer a análise de múltiplas variáveis, considerando as características desses resíduos, impactos ambientais causados pela tecnologia, disponibilidade e custo operacional. A interação e combinações entre essas variáveis permite desenvolver uma heurística para encontrar uma sequência de processos de tratamentos (CHEN e KAO, 1997; CHENG, CHAN e HUANG, 2003; SIMONETTO e BORENSTEIN, 2007; CARUSO, COLORNI e PARUCCINI, 1993).

A partir da Tabela 5.2, os conceitos de Muito Baixo (MB), Baixo (B), Médio (M), Alto (A) e Extremo (E) foram convertidos para valores numéricos seguindo o método simplificado *Fuzzy Multi-criteria Decision Analysis* (MCDA), conforme Nijkamp, Rietveld e Voogd (1990) e Hwang e Chen (1992).

No procedimento de conversão de termos linguísticos, o princípio compreende em selecionar uma escala gráfica que contém todos os termos verbais e usar o conjunto de funções de pertinência para representar o significado dos termos verbais. Por exemplo, dados termos linguísticos de baixo, médio e alto, os seus intervalos são representados na Figura 7.1.

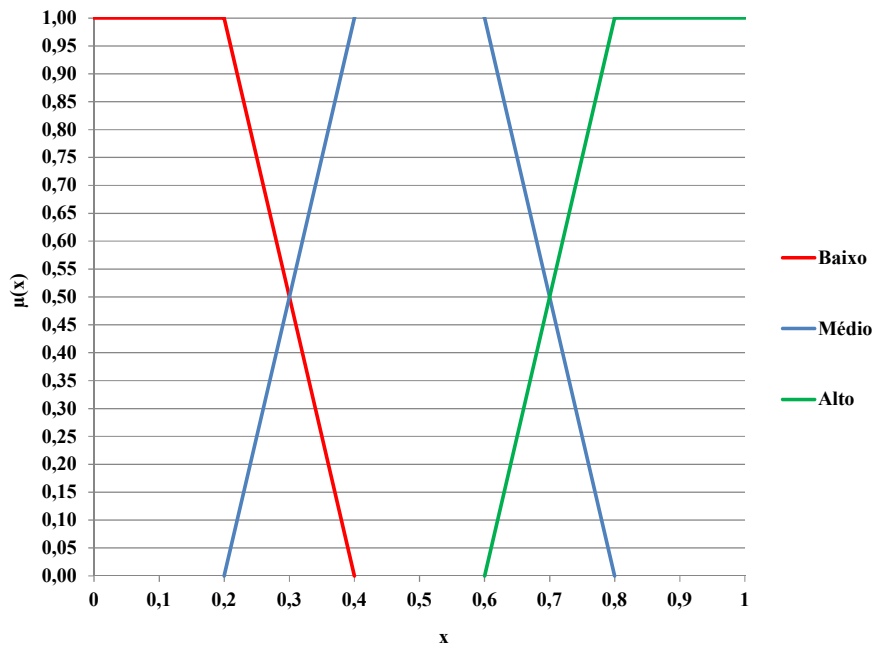


Figura 7.1: Gráfico de funções intervalos de conceitos
Fonte: Elaboração própria

As equações que representam os conceitos linguísticos são dadas por:

$$\mu_{baixo}(x) = \begin{cases} 1, & 0 \leq x < 0,2 \\ \frac{0,4-x}{0,2}, & 0,2 \leq x < 0,4 \end{cases} \quad (\text{eq. 7.1})$$

$$\mu_{médio}(x) = \begin{cases} \frac{x-0,2}{0,2}, & 0,2 \leq x < 0,5 \\ \frac{0,8-x}{0,2}, & 0,5 \leq x < 0,8 \end{cases} \quad (\text{eq. 7.2})$$

$$\mu_{alto}(x) = \begin{cases} \frac{x-0,6}{0,2}, & 0,6 \leq x < 0,8 \\ 1, & 0,8 \leq x < 1 \end{cases} \quad (\text{eq. 7.3})$$

Para os conceitos de Muito Baixo (MB), Baixo (B), Médio (M), Alto (A) e Extremo (E), o número de intervalos é maior, os quais são plotados na Figura 7.2.

De acordo com Hwang e Chen (1992), o procedimento de conversão de conceitos linguísticos em valores numéricos requer a definição das funções Fuzzy de máximo e de mínimo, dadas pelas equações:

$$\mu_{\min.}(x) = \begin{cases} 1 - x, & 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{outros} \end{cases} \quad (\text{eq. 7.4})$$

$$\mu_{\max.}(x) = \begin{cases} x, & 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{outros} \end{cases} \quad (\text{eq. 7.5})$$

Essas equações são plotadas na Figura 7.2, assim como os conceitos MB, B, M, A e E.

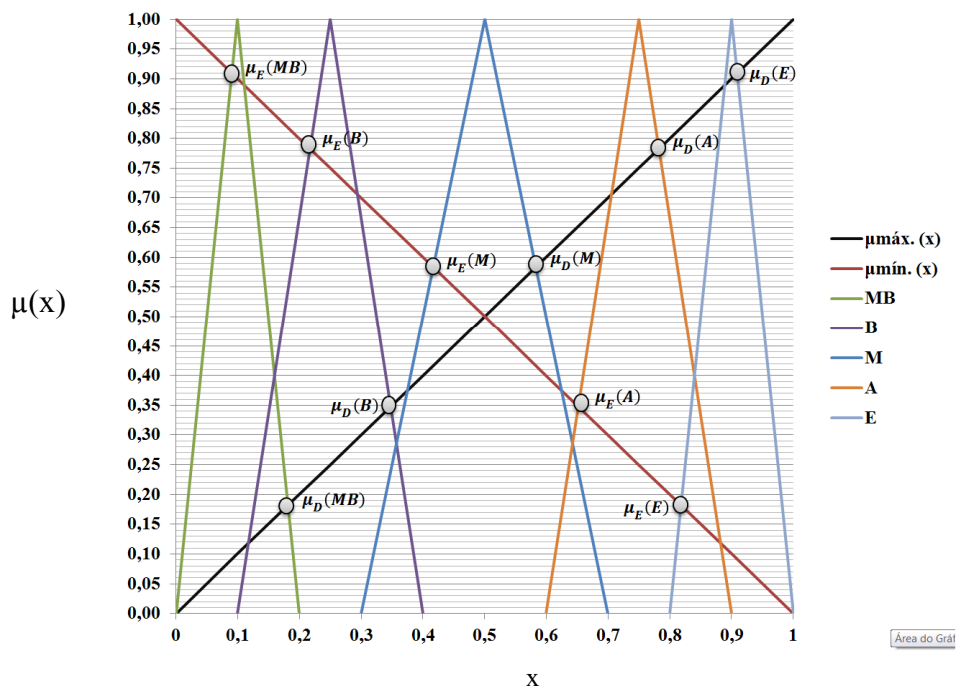


Figura 7.2: Gráfico de conversão de conceitos em valores numéricos
Fonte: Elaboração própria

A partir do gráfico da Figura 7.2 obtém-se a representação dos conceitos em valores numéricos, de acordo com a metodologia apresentada por Hwang e Chen (1992). Os valores da esquerda, simbolizados por μ_E , são obtidos pela intersecção entre a equação de $\mu_{\min.}(x)$ com a parte ascendente de cada representação gráfica dos conceitos, dado por: $\mu_E(k) = \mu_k(x) \cap \mu_{\min.}(x)$. Onde $k = MB, B, M, A$ ou E .

Similarmente, os valores da direita (μ_D) são obtidos pela intersecção entre a equação de $\mu_{máx.}(k)$ com a parte descendente de cada representação gráfica dos conceitos, dado por: $\mu_D(k) = \mu_k(k) \cap \mu_{máx.}(k)$. Onde $k = MB, B, M, A$ ou E .

A conversão dos conceitos em valores números é dada pela equação:

$$\mu_T(k) = \frac{\mu_D(k)+1-\mu_E(k)}{2} \quad (\text{eq. 7.6})$$

A partir da Figura 7.2, obtém-se os valores μ_E e μ_D dos conceitos MB, B, M, A e E. Aplicando a fórmula anterior, obtém-se os valores de $\mu_T(k)$. Esses dados são apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: Conversão dos conceitos para valores numéricos

Conceito	$\mu_E(k)$	$\mu_D(k)$	$\mu_T(k)$
MB	0,91	0,18	0,135
B	0,77	0,35	0,29
M	0,58	0,58	0,5
A	0,35	0,77	0,71
E	0,18	0,91	0,865

A partir da conversão dos conceitos em valores numéricos, obtém-se um fator de impacto ambiental para cada tecnologia dado pelo produtório dos impactos ambientais extraídos da Tabela 5.2, seguindo a metodologia de Yoon e Hwang (1995). Esse fator de impacto ambiental é apresentado na Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Fator de impacto ambiental das tecnologias aplicáveis às borras oleosas

Tecnologias	Uso de água	Uso de energia	Geração de efluentes	Geração de resíduos sólidos	Risco de contaminação de aquíferos	Poluição atmosférica	Fator de impacto ambiental
Aterro industrial	MB (0,135)	MB (0,135)	M (0,5)	B (0,29)	E (0,865)	M (0,5)	0,001142935
Incineração	B (0,29)	A (0,71)	B (0,29)	M (0,5)	M (0,5)	E (0,865)	0,012912504
Coprocessamento	MB (0,135)	A (0,71)	B (0,29)	B (0,29)	B (0,29)	E (0,865)	0,002022098
Dessorção térmica	B (0,29)	A (0,71)	B (0,29)	M (0,5)	B (0,29)	A (0,71)	0,006147247
Plasma térmico	B (0,29)	E (0,865)	B (0,29)	B (0,29)	B (0,29)	M (0,5)	0,003058990
Liquefação por micro-ondas	MB (0,135)	E (0,865)	M (0,5)	B (0,29)	B (0,29)	M (0,5)	0,002455194
Centrifugação	B (0,29)	A (0,71)	M (0,5)	M (0,5)	M (0,5)	B (0,29)	0,007463875
Destilação destrutiva	MB (0,135)	A (0,71)	B (0,29)	M (0,5)	B (0,29)	A (0,71)	0,002861650
Conversão a Baixa Temperatura	MB (0,135)	A (0,71)	M (0,5)	B (0,29)	B (0,29)	A (0,71)	0,002861650
Materiais cerâmicos	B (0,29)	M (0,5)	B (0,29)	B (0,29)	B (0,29)	M (0,5)	0,001768203
Materiais impermeabilizantes	B (0,29)	M (0,5)	B (0,29)	B (0,29)	M (0,5)	A (0,71)	0,004329048
Encapsulamento	MB (0,135)	B (0,29)	B (0,29)	B (0,29)	A (0,71)	B (0,29)	0,000677929
<i>Landfarming</i>	B (0,29)	B (0,29)	M (0,5)	M (0,5)	A (0,71)	M (0,5)	0,007463875
Biopilhas	B (0,29)	B (0,29)	M (0,5)	M (0,5)	M (0,5)	M (0,5)	0,005256250
Biorreatores	B (0,29)	M (0,5)	M (0,5)	M (0,5)	B (0,29)	B (0,29)	0,003048625

A partir da Tabela 5.1, que considera as tecnologias para os quatro tipos de borras oleosas, e aplicando as variáveis de fator de impacto ambiental (Tabela 7.2) e custo médio (Tabela 6.2), foi possível obter uma heurística de escolha de tecnologia para cada tipo de borras oleosas.

Essa heurística consiste na multiplicação do fator de impacto ambiental pelo custo médio, da qual se obtém um custo relativo. A ordem crescente de prioridade de tecnologia foi definida pelo menor valor do custo relativo, seguindo a metodologia utilizada por Cheng, Chan e Huang (2003).

As heurísticas são apresentadas nas Figuras 7.3 a 7.6.

Borra oleosa com baixo teor de O&G	Tecnologias	Fator de impacto ambiental	Custo médio US\$/ton	Custo relativo	Prioridade de tecnologia
	Incineração	0,012912504	853	11,0143657	6 ^a
	Coprocessamento	0,002022098	240	0,485303541	3 ^a
	Liquefação por micro-ondas	0,002455194	não disponível	-	-
	Centrifugação	0,007463875	170	1,26885875	5 ^a
	Destilação destrutiva	0,002861650	330	0,944344393	4 ^a
	Plasma térmico	0,003058990	150	0,458848549	2 ^a
	Conversão a baixa temperatura	0,002861650	60	0,171698981	1 ^a

Figura 7.3: Heurística para escolha do tratamento de borra oleosa com baixo teor de O&G

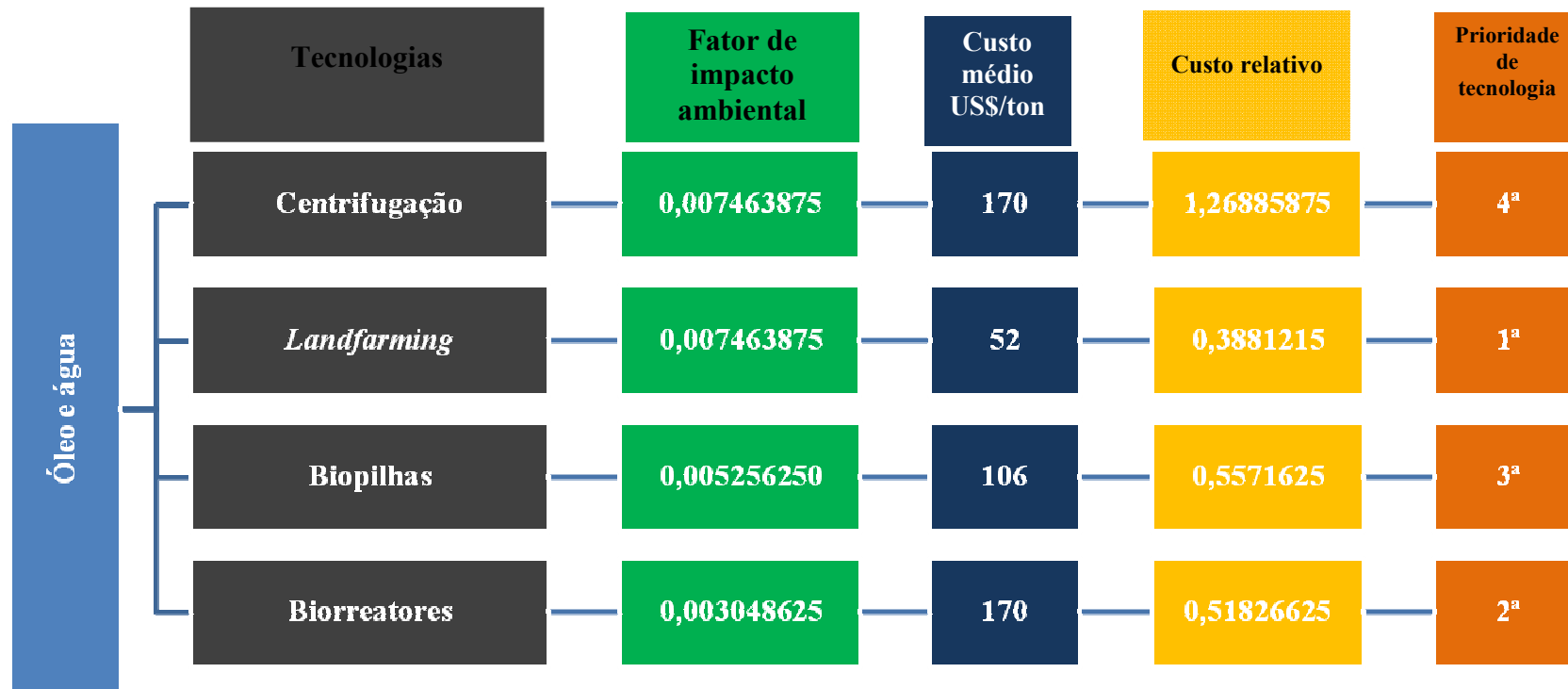


Figura 7.4: Heurística para escolha do tratamento de borra oleosa do tipo óleo e água

Óleo e sedimentos	Tecnologias	Fator de impacto ambiental	Custo médio USS/ton	Custo relativo	Prioridade de tecnologia
	Dessorção térmica	0,006147247	384	2,360543021	6 ^a
	Centrifugação	0,007463875	170	1,26885875	5 ^a
	Destilação destrutiva	0,002861650	330	0,944344393	4 ^a
	Conversão a baixa temperatura	0,002861650	60	0,171698981	2 ^a
	Incorporação em materiais cerâmicos	0,001768203	-	-	-
	Materiais impermeabilizantes	0,004329048	-	-	-
	Encapsulamento	0,000677929	156	0,105756899	1 ^a
	Coprocessamento	0,002022098	240	0,485303541	3 ^a

Figura 7.5: Heurística para escolha do tratamento de borra oleosa do tipo óleo e sedimentos

Borra oleosa com alto teor de O&G	Tecnologias	Fator de impacto ambiental	Custo médio US\$/ton	Custo relativo	Prioridade de tecnologia
	Incorporação em materiais cerâmicos	0,001768203	-	-	-
	Materiais impermeabilizantes	0,004329048	-	-	-
	Encapsulamento	0,000677929	156	0,105756899	1 ^a
	Landfarming	0,007463875	52	0,3881215	2 ^a
	Biopilhas	0,005256250	106	0,5571625	5 ^a
	Biorreatores	0,003048625	170	0,51826625	4 ^a
	Coprocessamento	0,002022098	240	0,485303541	3 ^a
	Incineração	0,012912504	853	11,0143657	7 ^a
	Dessorção térmica	0,006147247	384	2,360543021	6 ^a

Figura 7.6: Heurística para escolha do tratamento de borra oleosa com alto teor de O&G

De acordo com a heurística da Figura 7.3, borra oleosa com baixo teor de O&G devem ser tratadas, em ordem crescente de custo relativo por: conversão a baixa temperatura, plasma térmico, coprocessamento, destilação destrutiva, centrifugação e incineração. Devido ao baixo custo médio e fator de impacto ambiental, a conversão a baixa temperatura torna-se a melhor opção. Para esse tipo de borra oleosa, a tecnologia de coprocessamento apresenta o menor fator de impacto ambiental, entretanto o elevado custo médio a deixa como terceira opção. Mantendo-se inalterados os fatores de impactos ambientais, para se atingir o mesmo custo relativo da conversão a baixa temperatura, as demais tecnologias precisam reduzir seus custos médios ou os fatores de impactos ambientais em 98% para incineração, 65% para coprocessamento, 86% para centrifugação, 81% para destilação destrutiva e 63% para plasma térmico. A liquefação por micro-ondas deve ter custo médio de 70 US\$/ton para tornar-se competitiva em relação a conversão a baixa temperatura. É interessante notar que conversão a baixa temperatura e plasma térmico são as duas tecnologias mais indicadas considerando ou não os impactos ambientais. A terceira tecnologia mais indicada se altera ao considerar apenas custos ou incluindo os impactos ambientais.

Para borra oleosa do tipo óleo e água, da Figura 7.4, nota-se que a ordem crescente é *landfarming*, biorreatores, biopilhas e centrifugação. Para esse tipo de borra oleosa, a tecnologia de biorreatores apresenta o menor fator de impacto ambiental, entretanto o alto custo médio a posiciona como segunda opção. As tecnologias de *landfarming* e centrifugação possuem os maiores fatores de impactos ambientais, entretanto o baixo custo médio de *landfarming* o coloca como a melhor tecnologia de tratamento para este tipo de borra oleosa. Para se atingir o mesmo custo relativo do *landfarming*, as demais tecnologias precisam reduzir seus custos médios ou os fatores

de impactos ambientais em 69% para centrifugação, 30% para biopilhas e 25% para biorreatores.

Da Figura 7.5, para borra oleosa do tipo óleo e sedimentos, observa-se que a ordem crescente é encapsulamento, conversão a baixa temperatura, coprocessamento, destilação destrutiva, centrifugação e dessorção térmica. A tecnologia de conversão a baixa temperatura possui o menor custo médio, entretanto o baixo fator de impacto ambiental da tecnologia de encapsulamento posiciona-a como melhor opção de tratamento. A incorporação em materiais cerâmicos e o desenvolvimento de materiais impermeabilizantes devem apresentar custos médios de 60 US\$/ton e 24 US\$/ton, respectivamente, para se tornarem competitivas em relação à tecnologia de encapsulamento. Para se atingir o mesmo custo relativo do encapsulamento, as tecnologias devem reduzir seus custos médios ou os fatores de impactos ambientais em 95% para dessorção térmica, 91% para centrifugação, 89% para destilação destrutiva e 38% para conversão a baixa temperatura.

Para borra oleosa com alto teor de O&G, da Figura 7.6, a ordem crescente é encapsulamento, *landfarming*, coprocessamento, biorreatores, biopilhas, dessorção térmica e incineração. A tecnologia de *landfarming* tem o menor custo médio, mas o baixo fator de impacto ambiental da tecnologia de encapsulamento indica-a como melhor opção de tratamento. A incorporação em materiais cerâmicos e o desenvolvimento de materiais impermeabilizantes devem apresentar custos médios de 60 US\$/ton e 24 US\$/ton, respectivamente, para se tornarem competitivas em relação à tecnologia de encapsulamento. Para se atingir o mesmo custo relativo do encapsulamento, as tecnologias devem reduzir seus custos médios ou os fatores de impactos ambientais em 73% para *landfarming*, 81% para biopilhas e 79% para

biorreatores. Nota-se que o fator de impacto ambiental modifica bastante a ordem das tecnologias mais indicadas em relação à escolha considerando apenas o custo médio. Dessa forma, tanto desenvolvimentos visando redução de custos quanto visando diminuição dos impactos ambientais podem alterar a escolha.

Os trabalhos de Cheng, Chan e Huang (2003), Hipel (1982), Chen e Kao (1997), Simonetto e Borenstein (2007) e Caruso, Colorni e Paruccini (1993) também obtiveram resultados semelhantes aos obtidos com as heurísticas para escolha de tecnologias para tratamento de borras oleosas. Caruso, Colorni e Paruccini (1993) desenvolveram um modelo de planejamento para o gerenciamento de resíduos sólidos urbanos, usando heurísticas para solucionar os problemas: localização de plantas de disposição de resíduos, a quantidade de resíduos e os serviços básicos de cada planta. O planejamento desenvolvido pelos autores serviu para comparar o modelo atual usado na cidade de Lombardy (Itália) e as alternativas futuras.

Simonetto e Borenstein (2007) apresentaram a modelagem e implementação da decisão aplicada ao planejamento das atividades de coleta de resíduos sólidos, considerando a quantidade de veículos de coleta e suas rotas. Os autores utilizaram dados de coleta de resíduos da cidade de Porto Alegre, e os resultados auxiliaram nas operações atuais dessa cidade. Cheng, Chan e Huang (2003) aplicaram a integração de *multi-criteria decision analysis* (MCDA) e *inexact mixed integer linear programming* (IMILP) para a seleção da melhor localização de um aterro e as rotas de coleta de resíduos, visando a minimização do custo total. Os autores avaliaram os aspectos quantitativos e não exploraram os impactos ambientais, como risco de contaminação de aquíferos e fatores sócio-econômicos. A Figura 7.7 apresenta um gráfico comparativo para todas as tecnologias aplicáveis às borras oleosas.

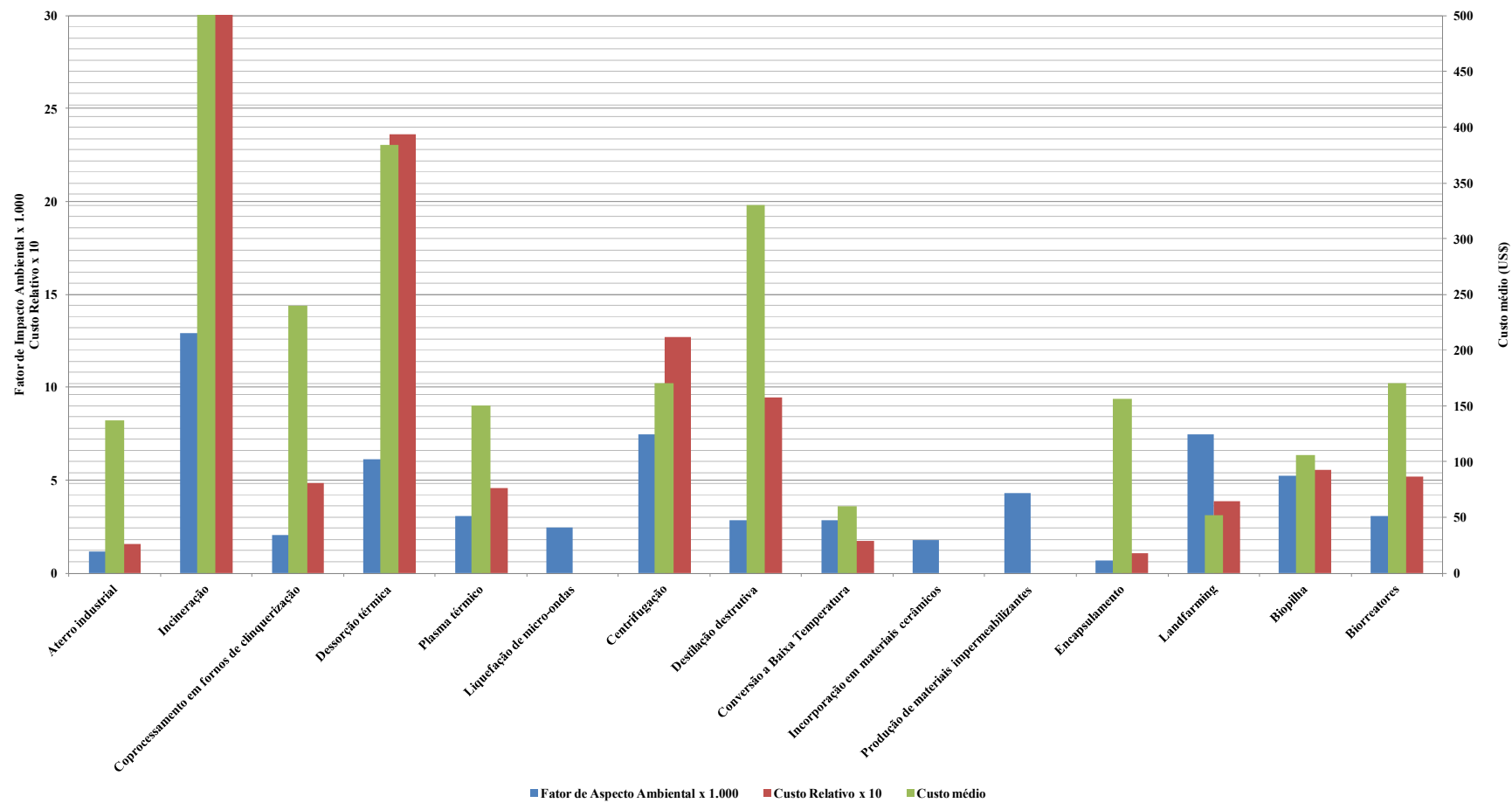


Figura 7.7: Gráfico comparativo de fator de impacto ambiental, custo médio e custo relativo

De acordo com a Figura 7.7, a tecnologia de incineração apresenta os maiores fator de impacto ambiental, custo médio e relativo. A tecnologia de encapsulamento possui o menor fator de impacto ambiental, o que leva a um menor custo relativo. Embora, a tecnologia de *landfarming* tenha o menor custo médio, o alto fator de impacto ambiental eleva o custo relativo em comparação com outras tecnologias.

As tecnologias que apresentam alto fator de impacto ambiental, como incineração, dessorção térmica, centrifugação, *landfarming* e biopilhas, devem ser inovadas no sentido de minimizar seus principais impactos ambientais, tornando-as mais competitivas. Assim, como as tecnologias que possuem maiores custos médios, como incineração, coprocessamento, dessorção térmica, centrifugação, destilação destrutiva, encapsulamento e biorreatores, necessitam de modificações tecnológicas para redução de seus custos operacionais.

O *landfarming* apresenta o menor custo médio, mas deve ter o fator de impacto ambiental reduzido para que possa ter um custo relativo equivalente ao encapsulamento. Essa tecnologia deve ter inovações nos impactos de redução do risco de contaminação de aquíferos por meio de sistemas mais eficientes de impermeabilização, assim como mitigação da geração de efluentes através de sistemas de coleta do lixiviado. Se esses dois impactos forem classificados como baixo, o fator de impacto ambiental tem um decréscimo de 76%, e essa tecnologia torna-se mais atraente para o tratamento de borra oleosa com alto teor de O&G (Figura 7.6).

Da mesma forma, as biopilhas precisam reduzir os impactos ambientais de risco de contaminação de aquíferos e geração de efluentes aplicando as mesmas técnicas sugeridas para o *landfarming*, além de mitigar a poluição atmosférica usando sistemas de controle das emissões de compostos orgânicos gerados pela biodegradação de

hidrocarbonetos. Se esses impactos forem considerados baixos, o fator de impacto ambiental reduz em 80%, o que coloca essa tecnologia como melhor opção para o tratamento de borra oleosa com alto teor de O&G (Figura 7.6). Entretanto, para o tratamento de borras oleosas do tipo óleo e água, a redução de um dos três impactos ambientais supracitados já torna a tecnologia de biopilhas mais atraente do que o *landfarming* (Figura 7.4).

Os biorreatores podem reduzir os impactos ambientais de uso de energia por meio de inovações nos sistemas de agitação e aeração. A geração de efluentes pode ser mitigada através de reciclo dos efluentes, e conseqüentemente diminui o risco de contaminação de aquíferos. Assim, o fator de impacto ambiental reduz em 84%, o que leva essa tecnologia como melhor alternativa para o tratamento de borra oleosa com alto teor de O&G (Figura 7.6). Novamente, para o tratamento de borra oleosa do tipo óleo e água, a redução de um dos três impactos ambientais supracitados já torna a tecnologia de biopilhas mais atraente do que o *landfarming* (Figura 7.4).

A tecnologia de centrifugação pode minimizar os impactos ambientais de uso de energia, geração de efluentes e risco de contaminação de aquíferos aplicando as mesmas técnicas supracitadas para os biorreatores. Dessa forma, o fator de impacto ambiental reduz em 76%, e essa tecnologia torna-se mais competitiva do que o *landfarming* para o tratamento de borras oleosas do tipo óleo e água (Figura 7.4). Entretanto, para o tratamento de borra oleosa com baixo teor de O&G (Figura 7.3), a tecnologia de centrifugação requer, adicionalmente, a redução do impacto de poluição atmosférica, que pode ocorrer mediante sistemas mais eficientes de controle das emissões de compostos orgânicos. Assim, o fator de impacto ambiental decresce em 88%, e essa tecnologia torna-se mais atraente do que a conversão a baixa temperatura.

O plasma térmico pode reduzir os impactos de uso de energia e poluição atmosférica, aplicando as técnicas supracitadas. Se esses impactos forem minimizados, o fator de impacto ambiental reduz em 66%, e essa tecnologia fica mais competitiva do que a conversão a baixa temperatura para o tratamento de borra oleosa com baixo teor de O&G (Figura 7.3).

A tecnologia de destilação destrutiva pode reduzir os impactos de geração de efluentes e resíduos sólidos por meio de inovações nos fornos que garantem maior eficiência no processamento das borras oleosas, e conseqüentemente diminui o risco de contaminação de aquíferos. Assim, o fator de impacto ambiental reduz em 87%, o que torna essa tecnologia mais competitiva do que a conversão a baixa temperatura e o encapsulamento para o tratamento de borra oleosa com baixo teor de O&G (Figura 7.3) e borra do tipo óleo e sedimentos (Figura 7.5), respectivamente.

A dessorção térmica pode minimizar os impactos de risco de contaminação de aquíferos, geração de efluentes e resíduos aplicando as inovações supracitadas. Adicionalmente, essa tecnologia necessita de maior controle das emissões atmosféricas usando lavadores de gases mais eficientes. Se esses impactos forem reduzidos, o fator de impacto ambiental diminui em 94%, o que garante maior competitividade para essa tecnologia em relação ao encapsulamento para o tratamento de borra oleosa do tipo óleo e sedimentos (Figura 7.5).

A tecnologia de coprocessamento em fornos de clinquerização pode reduzir os impactos ambientais de geração de efluentes por meio de inovações nos fornos rotativos, e conseqüentemente diminui o risco de contaminação de aquíferos. Dessa forma, o fator de impacto ambiental dessa tecnologia reduz em 78% tornando-a mais

atraente do que a conversão a baixa temperatura para o tratamento de borra oleosa com baixo teor de O&G (Figura 7.3).

Mesmo com significativas reduções nos impactos ambientais, a incineração não compete com as demais tecnologias, porque o custo médio dessa tecnologia é alto. De acordo com a Figura 7.7, o custo médio e o fator de impacto ambiental possuem o mesmo peso de importância que resultam no custo relativo. Entretanto, o fator de impacto ambiental é composto por 5 impactos. Deve-se considerar que a redução dos impactos ambientais pode resultar em aumento do custo médio.

CAPÍTULO 8

ESTUDO DE CASO SOBRE O TRATAMENTO DE BORRAS OLEOSAS DE UMA REFINARIA

8.1 DETALHAMENTO DA PLANTA DE REFINO

O estudo de caso em análise refere-se a uma refinaria brasileira que processou 2.362.874 m³ de petróleo em 2009, dos tipos Ceará Mar, Urucu, Roncador, Espírito Santo, Marlim Sul e Fazenda Alegre. Outros insumos utilizados foram 1.452.289 m³ de água potável captada, 73.488 m³/OCPE (óleo diesel em peso equivalente) de energia térmica e 5.800 MWh de energia elétrica. O processamento resultou na produção anual dos seguintes derivados: 50.466 toneladas GLP (propano/butano); 241.943 m³ gasolina A; 694.547 m³ nafta petroquímica; 30.122 m³ gasolina exportação; 40 m³ querosene iluminante; 135.723 m³ querosene de aviação; 6.074 m³ óleo diesel exportação; 527 m³ óleo diesel marítimo; 113.310 m³ óleo leve para turbina elétrica; 723.607 m³ óleo diesel (S1800); 61.940 toneladas óleo combustível A1; 133.612 m³ óleo combustível para turbina elétrica; 2.818 toneladas óleo combustível gerador elétrico; 14.494 toneladas marine fuel 180; 1.812 m³ marine gasoil (H60); 76.583 toneladas cimento asfáltico 50/70; 9.759 toneladas asfalto diluído CM30; 56.700 m³ gasóleo para craqueamento; 248.515 m³ resíduo atmosférico; e 138.710 m³ resíduo atmosférico para craqueamento.

Essa planta industrial possui as seguintes unidades e utilidades para o refino de petróleo: 1 unidade de destilação atmosférica, que processa apenas petróleo leve, com capacidade de 5.300 m³/dia; 01 unidade de destilação atmosférica e à vácuo, que

processa petróleos leves e pesados, com capacidade de 2.000 m³/dia; 1 unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*), que processa resíduos das unidades destilação atmosférica, com capacidade de 550 m³/dia; 3 geradores de vapor, que produzem 28.000 kg/h de vapor cada, com uma pressão de 17,5 kgf/cm²; 2 torres de água para resfriamento; 2 máquinas de cogeração de energia elétrica, com capacidade de 3 MW cada; 01 central geradora de ar-comprimido, composta por 2 compressores que geram 1.300 Nm³/h cada; e 1 Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) constituída de grade fina manual, caixa de areia, coletor de óleo do tipo rotativo, ponte raspadora de óleo para instalação de separador API e aeradores de superfície.

A unidade de destilação atmosférica dessa planta de refino possui as etapas de pré-aquecimento, dessalgação/desidratação, aquecimento, vaporização e fracionamento.

Na unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado, as borras oleosas oriundas da condensação das frações mais pesadas da carga eram misturadas com finos de catalisador e bombeadas para o gerador de vapor, passando através do feixe tubular e aquecendo a água gerando vapor.

Na ETDI ocorreu geração de borras oleosas, resultantes da raspagem do sobrenadante do separador API. As borras oleosas geradas na limpeza de tanques de armazenamento de petróleo e derivados eram coletadas usando caminhões a vácuo.

Uma amostra de borra oleosa proveniente de limpeza de tanque de armazenamento de óleo combustível foi coletada para caracterização físico-química pelas normas NBR ISO 10004, NBR ISO 10005 e NBR ISSO 10006, conforme apresentado nas Tabelas 8.1 a 8.3.

Tabela 8.1: Classificação da borra oleosa de acordo com a NBR ISO 10004 (ABNT, 2004a) na amostra bruta

Parâmetro	Unidade	Resultados	Limite máximo NBR ISO 10004	Metodologia
Antimônio	mg Sb/kg	nd ⁽¹⁾	---	USEPA - 6010C e 3050B
Arsênio	mg As/kg	nd	---	USEPA 3050B
Aspecto Físico	---	borra homogênea	---	---
Bário	mg Ba/kg	38	---	USEPA - 6010C e 3050B
Berílio	mg Be/kg	0,4	---	USEPA - 6010C e 3050B
Cádmio	mg Cd/kg	nd	---	USEPA - 6010C e 3050B
Chumbo	mg Pb/kg	3,5	---	USEPA - 6010C e 3050B
Cianeto	mg CN/kg	nd	250	SMEWW 21st – Method 4500CN-A,B,C,D e E
Cobalto	mg Co/kg	0,76	---	USEPA - 6010C e 3050B
Cobre	mg Cu/kg	16	---	USEPA - 6010C e 3050B
Cromo	mg Cr/kg	3,2	---	USEPA - 6010C e 3050B
Cromo VI	mg Cr/kg	nd	---	USEPA – 3060A
Fenóis (baixa conc.)	mg C ₆ H ₅ OH/kg	1,7	---	SMEWW 21st – Method 5530 CD
Fluoretos	mg F/kg	nd	---	SMEWW 21st – Method:4500F D
Mercúrio	mg Hg/kg	nd	---	USEPA 7471B
Molibdênio	mg Mo/kg	0,7	---	USEPA - 6010C e 3050B
Níquel	mg Ni/kg	18	---	USEPA - 6010C e 3050B
Óleos e Graxas (O&G)	%	42	---	SMEWW 21st - Method: 5520 E
pH - resíduo	---	6,25	<2,0 - >12,5	USEPA SW 846 Method: 9045C
Prata	mg Ag/kg	nd	---	USEPA - 6010C e 3050B
Selênio	mg Se/kg	nd	---	USEPA - 3050B
Tálio	mg Tl/kg	nd	---	USEPA - 6010C e 3050B
Umidade a 80 °C	%	2,63	---	ASTM D482/91 e ABNT NBR 14234
Vanádio	mg V/kg	94,9	---	USEPA - 6010C e 3050B
Zinco	mg Zn/kg	16	---	USEPA - 6010C e 3050B

⁽¹⁾nd: não detectado

Tabela 8.2: Classificação da borra oleosa de acordo com a NBR ISO 10004 (ABNT, 2004a) no Ensaio do Lixiviado (NBR ISO 10005 – ABNT, 2004b)

Parâmetro	Unidade	Resultados	Limite máximo NBR ISO 10004 Anexo F	Metodologia
Arsênio	mg As/l	nd	1,0	USEPA - 3050B
Bário	mg Ba/l	0,280	70	USEPA - 6010C e 3050B
Cádmio	mg Cd/l	nd	0,5	USEPA - 6010C e 3050B
Chumbo	mg Pb/l	0,005	1,0	USEPA - 6010C e 3050B
Cromo	mg Cr/l	0,002	5,0	USEPA - 6010C e 3050B
Fluoretos	mg F/l	nd	150	SMEWW 21st – Method(s) 4500F D
Mercúrio	mg Hg/l	nd	0,1	USEPA 7471B
pH do extrato lixiviado obtido	---	3,50	---	USEPA SW 846 - Method(s): 9045C
Prata	mg Ag/l	nd	5,0	USEPA - 6010C e 3050B
Selênio	mg Se/l	nd	1,0	USEPA - 3050B
Teor de sólidos secos	%	97	---	ABNT NBR 10005:2004 e 10006:2004
Tempo total de lixiviação	h	18	---	ABNT NBR 10005:2004
Volume dos líquidos obtidos	ml	1000	---	ABNT NBR 10005:2004 e 10006:2004

Tabela 8.3: Classificação da borra oleosa de acordo com a NBR ISO 10004 (ABNT, 2004a) no Ensaio do Solubilizado (NBR ISO 10006 – ANBT, 2004c)

Parâmetro	Unidade	Resultados	Limite máximo NBR ISO 10004 Anexo G	Metodologia
Alumínio	mg Al/l	0,031	0,2	USEPA - 6010C e 3050B
Arsênio	mg As/l	nd	0,01	USEPA - 3050B
Bário	mg Ba/l	0,011	0,7	USEPA - 6010C e 3050B
Cádmio	mg Cd/l	nd	0,005	USEPA - 6010C e 3050B
Chumbo	mg Pb/l	nd	0,01	USEPA - 6010C e 3050B
Cianeto	mg CN/l	0,0011	0,07	SMEWW 21st - Method 4500CN- A, B, C, D e E
Cloretos	mg Cl/l	8,4	250	SMEWW 21st - Method 4500CIC
Cobre	mg Cu/l	nd	---	USEPA - 6010C e 3050B
Cromo	mg Cr/l	nd	0,05	USEPA - 6010C e 3050B
Fenóis	mg C ₆ H ₅ OH/l	0,039	0,01	SMEWW 21st - Method 5530 CD
Ferro total	mg Fe/l	nd	0,3	USEPA - 6010C e 3050B
Fluoretos	mg F/l	0,770	1,5	SMEWW 21st - Method 4500F D
Manganês	mg Mn/l	0,0045	0,1	USEPA - 6010C e 3050B
Mercúrio	mg Hg/l	nd	0,001	USEPA - 7471B
Nitratos	mg N/l	nd	10	HACH Método 8192
pH do extrato solubilizado	---	8,46	---	USEPA SW 846 - Method: 9045C
Prata	mg Ag/l	nd	0,05	USEPA - 6010C e 3050B
Selênio	mg Se/l	nd	0,01	USEPA - 3050B
Sódio	mg Na/l	4,12	200,0	USEPA - 6010C e 3050B
Sulfato	mg SO ₄ /l	n.d	---	SMEWW 21st - Method 4500SO42
Surfactantes aniônicos	mg LAS/l	<0,008	0,5	SMEWW 21st - Method 5540 C
Zinco	mg Zn/l	nd	5,0	USEPA - 6010C e 3050B

De acordo com os ensaios realizados, o resíduo foi classificado como classe I (resíduo perigoso) devido à presença de fenóis em concentração acima do limite

máximo permitido pela norma NBR ISO 10004. A disposição inadequada dessa borra oleosa no solo resulta em contaminação do solo. O referencial de qualidade no solo está estabelecido na resolução CONAMA nº. 420/2009 (CONAMA, 2009), que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

8.2 COMPOSIÇÃO DOS CUSTOS DAS TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS

O inventário de resíduos dessa planta industrial indicou a destinação de 800,46 toneladas por ano de borras oleosas provenientes de diversas unidades e utilidades. Considerando a densidade de borras oleosas igual a 0,8806 ton/m³ (AIRES, 2002), a destinação de borras oleosas foi de 908,99 m³/ano que corresponde a 0,0385% da carga processada. Uma parte significativa da borra oleosa gerada foi reciclada internamente no próprio processo de refino, sendo o volume gerado de borras oleosas maior do que a quantidade destinada. A Figura 8.1 apresenta o gráfico de resíduos gerados pela planta de refino.

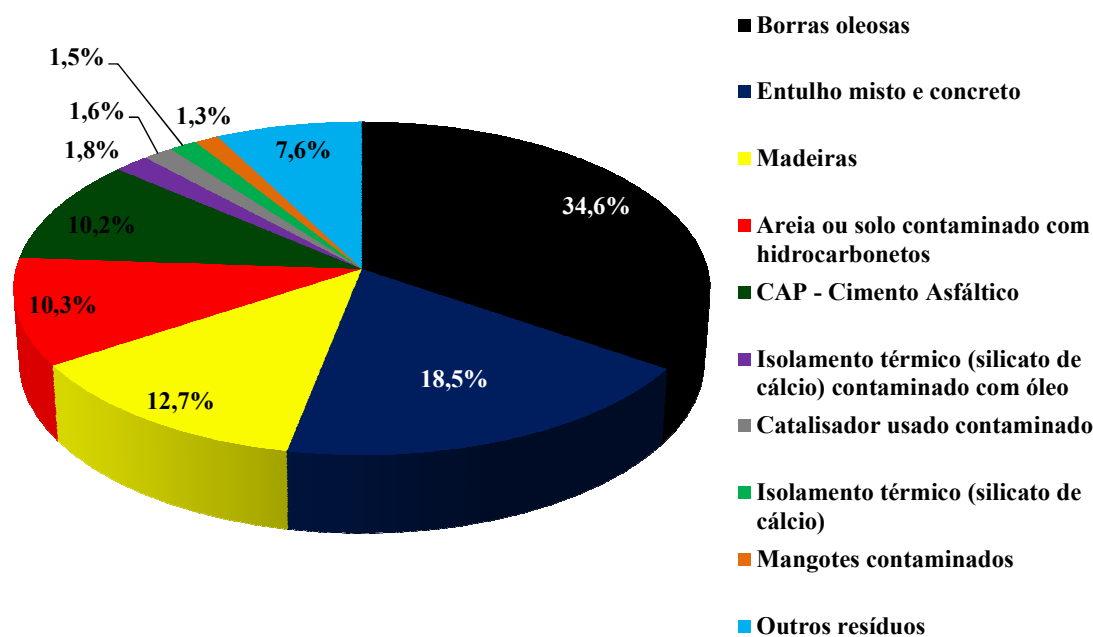


Figura 8.1: Distribuição percentual dos resíduos gerados na refinaria em estudo
Fonte: Elaboração própria

Em 2009, a quantidade total de resíduos destinados por essa refinaria foi de 2.311,47 toneladas, das quais 34,6% foram de borras oleosas. Os outros resíduos incluem papel/papelão, sucata de metais, vidros contaminados, plásticos contaminados, barreira absorvente contaminada, produtos químicos, lã de vidro, lâmpadas fluorescentes, pilhas e baterias, óleo lubrificante usado, borracha/pneus, recheio de torre de resfriamento, bombonas plásticas contaminadas e abrasivo de jateamento contaminado.

De acordo com Orszulik (2008) as tecnologias mais usadas para o tratamento de resíduos provenientes das atividades da indústria do petróleo são: *landfilling* (39,9%), incineração sem recuperação de energia (8,4%), incineração com recuperação de energia (14,9%), *landfarming* (4,9%), reciclagem/reuso (23,1%) e outros (8,7%). A Tabela 8.4 apresenta os custos de tratamento dos resíduos tratados externamente dessa planta de refino.

Tabela 8.4: Tipos de resíduos, tecnologias de tratamento e custos

Tipo de resíduos	Classe do resíduo NBR ISO 10.004 (ABNT, 2004a)	Tecnologia de tratamento	Custo de tratamento (R\$/ton)
Recicláveis – plástico e isopor	IIA	Reciclagem	5
Recicláveis - papel e papelão	IIA	Reciclagem	7
Recicláveis - sucata metálicas diversas	IIA	Reciclagem	12
Recicláveis - vidros	IIB	Aterro	48
Resíduos classe IIB (inertes diversos)	IIB	Aterro	120
Resíduos contaminados com hidrocarbonetos e resíduos industriais diversos tratados com tecnologia de coprocessamento em fornos clínquer. Borras oleosas	I	Coprocessamento em forno de clínquer	230
Sucata metálica contaminada com substâncias perigosas	I	Reciclagem	48
Resíduos contaminados com hidrocarbonetos e resíduos industriais diversos tratados com tecnologia de incineração	I	Incineração	1.180
Resíduos ambulatoriais em tecnologia de incineração, autoclave ou micro-ondas, seguido de disposição em aterro classe IIA	I	Autoclavagem	1.100
Pilhas e baterias contendo metais pesados	I	Físico-químico	4.992
Borrachas diversas	IIA	Reciclagem	125
Pneus	IIA	Reciclagem	69
Madeiras	IIA	Reciclagem	91
Resíduos de construção civil	IIB	Aterro	40
Catalisador gasto	I	Coprocessamento em forno de clínquer	240
Lâmpadas fluorescentes	I	Reciclagem	5.243
Resíduo orgânico	IIA	Aterro	90
Isolamento térmico - silicato de cálcio e concreto refratário	IIA	Coprocessamento em forno de clínquer	230
Solo contaminado com hidrocarboneto (até 5% de O&G)	I	Coprocessamento em forno de clínquer	190
Óleo hidráulico	I	Reprocessamento	237
Óleo lubrificante usado	I	Reprocessamento	15

Fonte: Inventário de resíduos da refinaria

Os resíduos de lâmpadas fluorescentes e pilhas/baterias contendo metais pesados apresentam os maiores custos unitários de tratamento. Essa planta industrial tem um custo de R\$ 804.805,36 por ano para tratamento de 2.311,47 toneladas de resíduos, perfazendo 348,18 R\$/ton. A Figura 8.2 apresenta a distribuição de custos de tratamento por tipos de resíduos.

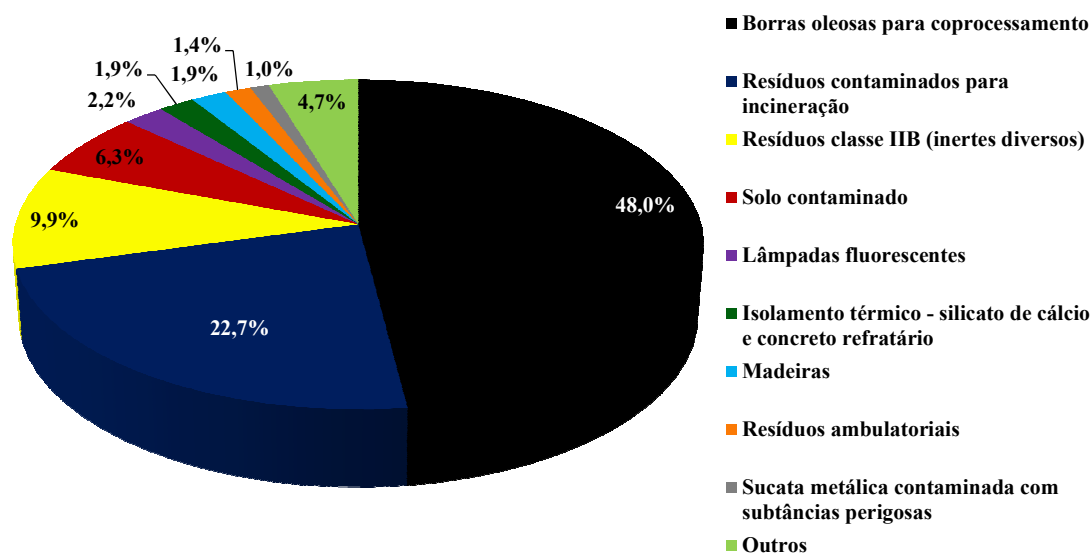


Figura 8.2: Distribuição de custos de tratamento de resíduos
Fonte: Elaboração própria

Os resíduos de borras oleosas enviadas para coprocessamento em fornos de clínquerização representaram 48% do total, correspondendo a R\$ 386.306,57 por ano. Os outros resíduos referem-se a catalisador gasto, resíduos de construção civil, orgânico, pilhas e baterias, sucatas metálicas, borrachas diversas, vidros, óleo hidráulico e lubrificante, pneus e recicláveis (papel, papelão, plástico e isopor).

Os custos de gerenciamento foram de R\$ 355.710,64 para 2.311,47 toneladas de resíduos, perfazendo 153,89 R\$/ton. Esse gerenciamento incluiu a logística de supervisão do transporte interno dos resíduos, emissão de documentos como notas fiscais de transporte, manifestos para transporte de resíduos, fichas de emergência e

certificado de destinação final, além da fiscalização das atividades de transporte e destinação final por meio de auditorias.

Portanto, o custo total de tratamento e gerenciamento de resíduos nesse estudo de caso foi de 502,07 R\$/ton. Ward, Singh e Hamme (2003) ressaltam que muitas refinarias nos Estados Unidos pagam acima de US\$ 500/ton para transporte seguro, tratamento e remoção desses resíduos perigosos da indústria do petróleo.

Ahmad e El-Dessouky (2008) apresentam os valores por tonelada de alguns resíduos recicláveis para comercialização, tais como: US\$ 3.656 para alumínio; US\$ 492 para aço; US\$ 550 para papel; US\$ 388 para vidro; US\$ 5,31 para polietileno de alta densidade; US\$ 4,87 policloreto de vinila (PVC); e US\$ 15 para poli(tereftalato de etileno) (PET). Desta forma, tecnologias que viabilizem a recuperação de metais são de grande importância para o gerenciamento de resíduos industriais.

Elekrowicz, Habibi e Chifrina (2006) avaliaram o efeito do potencial elétrico na eletro-desemulsificação de borras oleosas proveniente de tanques de armazenamento de petróleo cru, na refinaria *Shell Canada Refinery* em Montreal, Canadá. Os autores ressaltam que a eletro-desemulsificação pode ser aplicado como um tratamento das borras oleosas, visando recuperar combustíveis comercializáveis. O custo de consumo elétrico é de 1,2 US\$/m³ de borras oleosas. E o custo total deste processo é muito menor do que as técnicas de remediação convencional, que pode chegar a 800 US\$/ton de borras oleosas.

Partanen e Ellis (2006) ressaltam que o custo de tratamento de borras oleosas para as refinarias da Califórnia é de 700 US\$/ton. Esses autores patentearam uma emulsão asfáltica desenvolvida a partir de resíduos de borras oleosas provenientes de refinarias de petróleo.

8.2.1 COMPOSIÇÃO DOS CUSTOS DA TECNOLOGIA DE *LANDFARMING*

Em 2009, na planta de refino em estudo, as borras oleosas foram tratadas pela tecnologia de coprocessamento em fornos de clinquerização. Embora os custos da tecnologia de *landfarming* fossem menores, as restrições de licenciamento ambiental dessa tecnologia não permitiram o tratamento nesse ano. Entretanto, em 2008, as borras oleosas foram tratadas pela tecnologia de *landfarming*, as quais foram misturadas com o solo contaminado existente, conforme apresentado na Figura 8.3.



Figura 8.3: Borrás oleosas dispostas no solo para homogeneização
Fonte: Fotografia própria

Nesse *landfarming* as borras oleosas foram homogeneizadas com o solo para viabilizar a degradação dos hidrocarbonetos, de acordo com a metodologia proposta por Silva (2009). Os trabalhos de Fouhy e Shanley (1991) apresentam o tratamento de diversos resíduos por *landfarming*, conforme a Tabela 8.5 que apresenta as variáveis de custo e tempo de tratamento.

Tabela 8.5: Custos de tratamento de resíduos pela tecnologia de *landfarming*

Composto	Quantidade e de solo	Degradação (%)	Tempo	Custo (US\$/ton)
HPA	4 – 7 ton	99 – 92	7 m – 2 a	207
PCB	0,4 ton	66	6 m	265
Etilamina	0,24 ton	98	3 m	276
Combustível de aviação	10 ton	71	2 m	178
PCPs e óleo creosoto	30.000 ton	58	3 m	nd
Gasolina	1.606 m ³	98	2 m	78
Óleo cru	2.000 m ³	95	< 6 m	nd
Diesel	6.116 m ³	99	4 m	44

Legenda: a = ano; m = meses; nd = não determinado

PCPs: Policloreto de fenila; PCB: Policloreto de bifenila

Fonte: Fouhy e Shanley, 1991

Assim, o tratamento dos resíduos contendo HPA, PCB e etilamina apresentaram os maiores custos e elevados tempos de tratamento, comprovando que a complexidade estrutural dos hidrocarbonetos tem impacto no processo.

As borras oleosas tratadas no estudo de caso, pela tecnologia de *landfarming*, possui a composição de custos conforme a Tabela 8.6.

Tabela 8.6: Composição dos custos operacionais da tecnologia de *landfarming*

Item	Custo (R\$/dia)
Mão-de-obra	503
Operador de caçamba	150,3
Operador de pá mecânica	199,0
Operador de trator tipo girico com grade	153,9
Maquinário – equipamentos	902
Caçamba com capacidade de 13 m ³	240,9
Pá mecânica	380,6
Tratores com grade e arado	280,6
Insumos – Fertilizantes NPK	41
Custo total	1.446

Fonte: Elaboração própria

De acordo com Silva (2009), as concentrações de nitrogênio, fósforo e potássio podem ser aumentadas pela adição de 0,125 kg/m².mês de fertilizantes NPK. Esse *landfarming* tem uma área de 5.000 m², logo o custo de insumos foi de 41 R\$/dia. Assim, o custo operacional dessa tecnologia foi de 1.446 R\$/dia. Os trabalhos de Silva (2009) viabilizaram o tratamento de 1.935 toneladas de solos contaminados em 225 dias de tratamento. Logo, o custo operacional da tecnologia de *landfarming* foi de 168,3 R\$/ton de resíduos.

Comparando com a tecnologia de coprocessamento em fornos de clinquerização, o custo para a refinaria foi de 230 R\$/ton, sendo composto pelo transporte e tratamento em fornos de clínquer. As borras oleosas enviadas para o coprocessamento devem ter as seguintes especificações: < 5% de teor de água; > 3.500 kcal/kg PCI; e < 2% de enxofre. O transporte foi realizado em caminhões tanques de capacidade de 30.000 litros, considerando os requisitos da legislação conforme o Decreto nº. 96.044, de 18 de maio de 1988 (BRASIL, 1988b) e Decreto nº. 4.097, de 23 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2002a), resolução nº. 420 da Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT, 2004) e norma NBR ISO 13.221 (ABNT, 2010).

Considerando a cotação média do dólar em 2009 de 1 US\$ = 1,982 R\$, o custo de tratamento por coprocessamento em fornos de clinquerização foi de 116,04 US\$/ton. Esse valor está dentro da faixa apresentada por Milanez, Fernandes e Porto (2009), que apresentam custos de 75,7 a 403,6 US\$/ton. E a tecnologia de *landfarming* teve custo operacional de 84,9 US\$/ton, valor equivalente com as informações da literatura: < 100 US\$/ton (FRTR, 2011), 10-90 US\$/ton (SEMPLE, REID e FERMOR, 2001), 10-60 US\$/ton (USEPA, 2000) e 30-70 US\$/ton (MAILA e CLOETE, 2004).

E o custo para tratamento por incineração foi de 1.180 R\$/ton de resíduos, equivalente a 595,4 US\$/ton, coerente com as informações apresentadas: 914-1.399 US\$/ton (FRTR, 2011), 252-1.513 US\$/ton (MILANEZ, FERNANDES e PORTO, 2009), ~ 500 US\$/ton (BALL, STEWART e SCHLIEPHAKE, 2011), ~ 1.000 US\$/ton (MCGOWAN, GREER E LAWLESS, 1996) e 50-1.200 US\$/ton (SEMPLE, REID e FERMOR, 2001).

8.3 APLICAÇÃO DA HEURÍSTICA NO ESTUDO DE CASO DE BORRAS OLEOSAS DE UMA REFINARIA

Com base nas informações de custos operacionais obtidas nesse estudo de caso, os custos de tratamento por coprocessamento em fornos de clinquerização foi de 116,04 US\$/ton, para a tecnologia de *landfarming* de 84,9 US\$/ton e incineração de 595,4 US\$/ton. A partir desses custos operacionais, a metodologia da heurística foi aplicada nesse estudo de caso, conforme Figura 8.4.

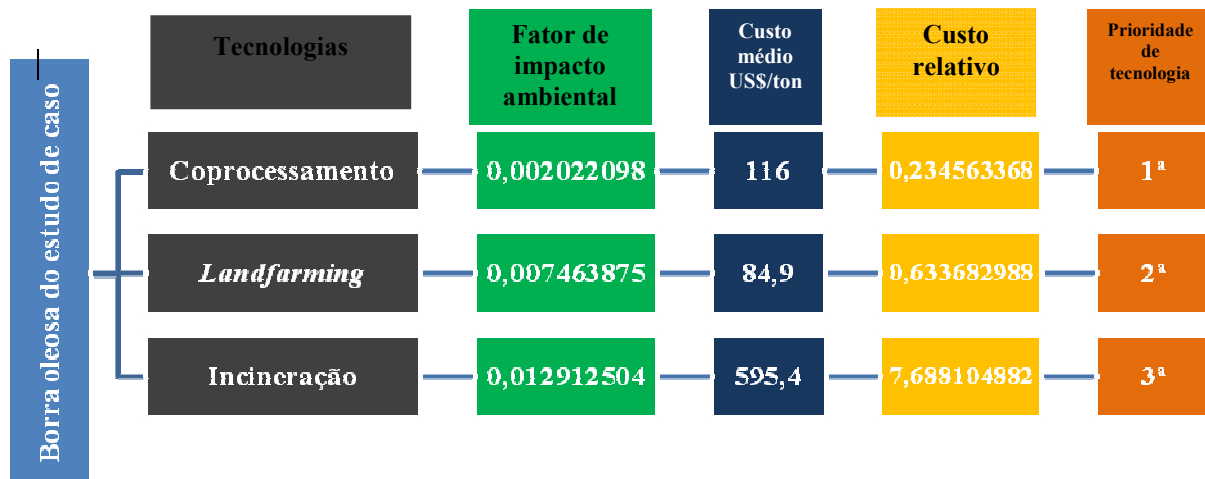


Figura 8.4: Heurística para escolha do tratamento de borras oleosas do estudo de caso de uma refinaria de petróleo

De acordo com a heurística, a tecnologia de coprocessamento em fornos de clinquerização foi a opção mais indicada para o tratamento de borras oleosas do estudo de caso. A tecnologia de *landfarming* possui o segundo maior fator de impacto ambiental, e devido a restrições de licenciamento ambiental, a refinaria optou por enviar as borras oleosas para coprocessamento em fornos de clinquerização. Entretanto, o custo operacional de *landfarming* é menor.

A tecnologia de *landfarming* pode inovar nos impactos de redução do risco de contaminação de aquíferos por meio de sistemas mais eficientes de impermeabilização, assim como mitigar a geração de efluentes através de sistemas de coleta do lixiviado. Se esses dois impactos forem classificados como baixos, o fator de impacto ambiental tem um decréscimo de 76%, e essa tecnologia torna-se mais atraente do que o coprocessamento, além de viabilizar a autorização do licenciamento ambiental. A tecnologia de incineração torna-se inviável devido aos altos custo médio e fator de impacto ambiental. No caso do coprocessamento, reduções no custo médio o tornariam ainda mais atrativo.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES

Os resíduos oleosos levam a inúmeras decisões difíceis, tendo que ser realizado um levantamento dos recursos disponíveis, escolha das melhores práticas, técnicas de limpeza e a segurança operacional. O gerenciamento de resíduos pode ser um dos aspectos mais significativos, em termos de impactos ambientais e financeiros.

Os resíduos de borras oleosas podem ser classificados por 4 tipos: borra oleosa com baixo teor de O&G; óleo e água; óleo e sedimentos; e borra oleosa com alto teor de O&G. Essa classificação está relacionada com os pontos de geração desses resíduos de uma refinaria de petróleo. Cada tipo de borra oleosa pode ser tratado por tecnologias diferentes.

A pesquisa de custos operacionais das tecnologias indicou a ordem crescente de custos: *landfarming*, conversão a baixa temperatura, biopilhas, aterro industrial, plasma térmico, encapsulamento, biorreatores, centrifugação, coprocessamento em fornos de clínquerização, destilação destrutiva, dessorção térmica e incineração.

A matriz de impactos ambientais permitiu identificar os níveis de impactos ambientais ocasionados por cada tecnologia, em termos de uso de água, uso de energia, geração de efluentes, geração de resíduos sólidos, risco de contaminação de aquíferos e poluição atmosférica. A conversão dos níveis de impactos ambientais em valores numéricos resultou em um fator de impacto ambiental para cada tecnologia aplicável às borras oleosas.

Ficou evidente a necessidade de considerar as características da borra a ser tratada em conjunto com o custo e o fator de impacto ambiental das tecnologias.

De acordo com a heurística, borra oleosa com baixo teor de O&G devem ser tratadas, em ordem crescente de custo relativo por: conversão a baixa temperatura, plasma térmico, coprocessamento, destilação destrutiva, centrifugação e incineração. Entretanto, o coprocessamento pode ser competitivo para esse tipo de borras oleosas, desde que o custo médio seja reduzido em 65%. Outra alternativa seria a redução de 66% do fator de impacto ambiental da tecnologia de plasma térmico. Para borra oleosa do tipo óleo e água, a heurística resultou na ordem crescente de *landfarming*, biorreatores, biopilhas e centrifugação. Para se atingir o mesmo custo relativo do *landfarming*, as demais tecnologias precisam reduzir os custos médios ou os fatores de impactos ambientais em 69% para centrifugação, 30% para biopilhas e 25% para biorreatores.

Borra oleosa do tipo óleo e sedimentos possuem a ordem crescente de encapsulamento, conversão a baixa temperatura, destilação destrutiva, centrifugação e dessorção térmica. Para se atingir o mesmo custo relativo do encapsulamento, a tecnologia de conversão a baixa temperatura precisa reduzir em 38% o custo médio ou os impactos ambientais.

Para borra oleosa com alto teor de O&G, a heurística mostrou que a ordem crescente foi encapsulamento, *landfarming*, biorreatores e biopilhas. Para se atingir o mesmo custo relativo do encapsulamento, as tecnologias devem reduzir seus custos médios ou os fatores de impactos ambientais em 73% para *landfarming*, 81% para biopilha e 79% para biorreatores.

Os resultados encontrados corroboram com trabalhos da literatura, os quais também obtiveram resultados semelhantes do ponto de vista de escolha de determinadas tecnologias, levando em consideração impactos ambientais e não somente o custo.

As tecnologias que apresentam alto fator de impacto ambiental, como incineração, dessorção térmica, centrifugação, *landfarming* e biopilhas, devem sofrer inovações no sentido de minimizar os principais impactos ambientais, tornando-as mais competitivas. Assim, como as tecnologias que possuem maiores custos médios, como incineração, coprocessamento, dessorção térmica, centrifugação, destilação destrutiva, encapsulamento e biorreatores, necessitam de modificações tecnológicas para redução dos custos operacionais.

O estudo de caso mostrou que a tecnologia de *landfarming* teve um custo operacional de 84,9 US\$/ton, sendo constituído por: mão-de-obra (253,8 US\$/dia); fertilizantes NPK (20,7 US\$/dia); maquinário (455,1 US\$/dia). E para coprocessamento, o custo operacional foi de 116 US\$/ton e incineração de 595,4 US\$/ton. Os custos operacionais obtidos com o estudo de caso estão de acordo com a literatura, sendo a tecnologia de *landfarming* de menor custo.

Para o estudo de caso, a heurística mostrou que a tecnologia de coprocessamento em fornos de clinquerização foi a opção mais indicada para o tratamento de borras oleosas. A tecnologia de *landfarming* possui o menor custo operacional e o segundo maior fator de impacto ambiental, que pode ser reduzido em 76% para se tornar mais atraente do que o coprocessamento. A tecnologia de incineração mostrou-se inviável devido ao alto custo médio e fator de impacto ambiental.

Portanto, foi possível perceber o caráter dinâmico do gerenciamento de borras oleosas, visto que a escolha da tecnologia depende de questões relativas a custos e impactos ambientais. Para os gestores de resíduos de uma refinaria, a heurística proposta permite a decisão nas condições presentes e pode ser aplicada em diversos tipos de resíduos. A metodologia desenvolvida mostra-se, também, relevante para os desenvolvedores das tecnologias, os quais podem realizar estudos futuros visando inovações para redução dos custos operacionais e minimização dos impactos ambientais tornando esse setor mais competitivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). NBR ISO 13221. Transporte de resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- _____. NBR ISO 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a.
- _____. NBR ISO 10005. Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b.
- _____. NBR ISO 10006. Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004c.
- _____. NBR ISO 10007. Amostragem de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004d.
- _____. NBR ISO 13894. Tratamento no Solo – *Landfarming*. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- _____. NBR ISO 13463. Coleta de Resíduos. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.
- _____. NBR ISO 12235. Armazenamento de Resíduos Sólidos Perigosos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- _____. NBR ISO 11175. Incineração de resíduos sólidos perigosos – padrões de desempenho. Rio de Janeiro: ABNT, 1990.
- _____. NBR ISO 10157. Aterros de resíduos perigosos – critérios para projetos, construção e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
- ABADIE, E. Apostila sobre processos de refinação. Rio de Janeiro: Universidade Corporativa Petrobras/RH/UC/DTA, 2003.

- ADAMS, T. N.; APPEL, B. S.; EINFELDT, C. T.; FREISS, J. H. Apparatus and process for separation of organic materials from attached insoluble solids, and conversion into useful products. Patent n°. 20050113611. May 26, 2005.
- AHMAD, J.; EL-DESSOUKY, H. Design of a modified low cost treatment system for the recycling and reuse of laundry waste water. *Resources, Conservation and Recycling*, n. 52, p. 973-978, 2008.
- AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 530-551, 2009.
- AIRES, J. R. LTC no manejo de borras de petróleo. Tese de D.Sc., UFF, Niterói, RJ, Brasil, 2002.
- AL-FUTAISI, A.; JAMRAH, A.; YAGHI, B.; TAHA, R. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *Journal of Hazardous Materials*. v. 141,p. 557-564, 2007.
- ALSHAMMARI, J. S.; GAD, F. K.; ELGUBALY, A. A. M.; KHAN, A. R. Solid waste management in petroleum refineries. *American Journal of Environmental Sciences*. n. 4, p. 353-361, 2008.
- ALVES, M. R. F. V.; HOLANDA, F. S. R. Reciclagem de borra oleosa através de incorporação em blocos cerâmicos de vedação. *Cerâmica Industrial*. v. 10, p. 130, 2005.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Anuário Estatístico da ANP. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 2 agosto 2010.

ANTT (Agência Nacional de Transportes Terrestres). Resolução nº. 420, de 12 de fevereiro de 2004, Aprova as Instruções Complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos. Disponível em http://www.antt.gov.br/resolucoes/00500/resolucao420_2004.htm. Acesso em 7 janeiro 2012.

ANTUNES, A.; EBOLE, M. F.; PEREIRA Jr., N. Gestão em Biotecnologia. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2006.

ARNAUD, J. Method and apparatus for treatment of wastewater employing membrane bioreactors. Patent nº. 7,537,696. May 26, 2009.

AYOTAMUNO, M. J.; OKPARANMA, R. N.; NWENEKA, E. K.; OGAJI, S. O. T.; PROBERT, S. D. Bio-remediation of a sludge containing hydrocarbons. *Applied Energy*. n. 84, p. 936-943, 2007.

AZEVEDO, A. M. M. Ciência, tecnologia e demandas ambientais: inovações nos processos de refino. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2. Rio de Janeiro, 2003.

BALL, A. S.; STEWART, R. J.; SCHLIEPHAKE, K. (2011). A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. *Waste Management & Research*, v. 9, p. 1-17, 2011.

BARTILUCCI, M. P.; KARSNER, G. G.; TRACY, W. J. Recycle of oily refinery wastes. Patent n.º US 4,874,505. Oct. 17, 1989.

BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M. Low Temperature Conversion of Sludge and Waste to Oil. Proceedings of the international recycling congress, Berlin, West Germany, 1982.

- BHATTACHARYYA, J. K.; SHEKDAR, A. V. Treatment and disposal of refinery sludges: Indian scenario. *Waste Management & Research*, v. 21, p. 249-261, 2003.
- BINET, S.; PFOHL-LESKOWICZ, A.; BRANDT, H.; LAFONTAINE, M.; CASTEGNARO, M. Bitumen fumes: Review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin. *The Science of the Total Environment*, v. 300, p. 37-49, 2002.
- BRANCO, D. A. C.; GOMES, G. L.; SZKLO, A. S. Challenges and technological opportunities for the oil refining industry: A Brazilian refinery case. *Energy Policy*, n. 38, p. 3098-3105, 2010.
- BRASIL, 1980, Lei 6803, de 2 de julho de 1980. Dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial nas áreas críticas de poluição. Disponível em: <<http://www.lei.adv.br/6803-80.htm>> Acesso em: 31 out. 2010.
- _____. 1981, Lei 6938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. Disponível em <www.mma.gov.br/port/dsi/ea/lei%206938.cfm> Acesso em: 31 out. 2010.
- _____. 1988a, Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constitui%C3%A7ao.htm. Acesso em: 06 janeiro 2011.
- _____. 1988b, Decreto nº. 96.044, de 18 de maio de 1988, Aprova o Regulamento para o Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos. Disponível em: <http://www.presidencia.gov.br/ccivil_03/decreto/Antigos/D96044.htm>. Acesso em: 06 janeiro de 2012.
- _____. 2002a, Decreto nº. 4.097, de 23 de janeiro de 2002, altera a redação dos arts. 7º e 19º dos Regulamentos para os transportes rodoviário e ferroviário de produtos

perigosos, aprovados pelos Decretos nº 96.044, de 18 de maio de 1988, e nº 98.973, de 21 de fevereiro de 1990.

_____. 2002b, Decreto nº. 4.136, de 20 de fevereiro de 2002, Dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis às infrações às regras de prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4136.htm>. Acesso em: 5 janeiro de 2012.

_____. 2010a, Decreto 7404, de 23 de dezembro de 2010, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa.

_____. 2010b, Lei 12.305, de 02 de agosto de 2010, Dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 12 agosto 2010.

BRIDLE, T. R.; MANTELE, S. S. Process and apparatus for the conversion of sludges. Patent nº. 5,865,956. Feb. 2, 1999.

BRONSHTEIN, A. P.; GEWERTZ, M.; ROZHANSKY, V. M. Apparatus and process for converting refinery and petroleum-based waste to standard fuels. Patent nº. 20020166794. November 14, 2002a.

BRONSHTEIN, A. P.; GEWERTZ, M.; ROZHANSKY, V. M. Energy efficient process for converting refinery and petroleum-based waste to standard fuels. Patent nº. 20020144928 A1. October 10, 2002b.

BUSINELLI, D.; MASSACCESI, L.; SAID-PULLICINO, D.; GIGLIOTTI, G. Long-term distribution, mobility and plant availability of compost-derived heavy metals

- in a landfill covering soil. *Science of the Total Environment*. n. 407, p. 1426-1435, 2009.
- BUTT, T. E.; LOCKLEY, E.; ODUYEMI, K. O. K. Risk assessment of landfill disposal sites – State of the art. *Waste Management*. n. 28, p. 952-964, 2008.
- BYUN, Y.; CHO, M.; CHUNG, J. W.; NAMKUNG, W.; LEE, H. D.; JANG, S. D.; KIM, Y. S.; LEE, J. H.; LEE, C. R.; HWANG, S. M. Hydrogen recovery from the thermal plasma gasification of solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 317-323, 2011.
- CARDOSO, L. C. Petróleo: do Poço ao Posto. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2006.
- CARPIO, R. C. Otimização no co-processamento de resíduos na indústria do cimento envolvendo custos, qualidade e impacto ambiental. Tese de D.Sc., UNIFEI, Itajubá, MG, Brasil, 2005.
- CARUSO, C.; COLORNI, A.; PARUCCINI, M. The regional urban solid waste management system: A modelling approach. *European Journal of Operational Research*, n. 70, p. 16-30, 1993.
- CASAGRANDE, M. D. T.; NASCIMENTO, D. R.; LIMA, C. S.; SOARES, J. B. Estudo da aplicabilidade de borra oleosa asfáltica pura como material para pavimentos de baixo volume de tráfego. In: XX Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, v.2, Brasília, DF, 2006.
- CHEN, J. C.; HUANG, J. S.; CHEN, C. M.; GUO, J. S. Emission characteristics of PAHs, benzene and phenol group hydrocarbons in O₂/RFG waste incineration processes. *Fuel*. n. 87, p. 2787-2797, 2008.

CHEN, W. Y.; KAO, J. J. Fuzzy DRASTIC for landfill siting. In: Proceedings of the 13th International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, PA, USA, 1997.

CHENG, S.; CHAN, C. W.; HUANG, G. H. An integrated multi-criteria decision analysis and inexact mixed integer linear programming approach for solid waste management, n. 16, p. 543-554, 2003.

CHOI, H. Y.; GUSEO, D.; GEUMJEONG-GU, B. A method for treating waste petroleum. Patent n°. WO 2008/126977 A1. Oct. 23, 2008.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Resolução n°. 264, de 26 de agosto de 1999. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26400.html>>.

_____. Resolução n°. 313, de 29 de outubro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31302.html>>.

_____. Resolução n°. 316, de 29 de outubro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31602.html>>.

_____. Resolução n°. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.

_____. Resolução n°. 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>.

CRELIER, M. M. M.; DWECK, J. Water content of a Brazilian refinery oil sludge its influence on pyrolysis enthalpy by thermal analysis. *J Therm Anal Calorim.* n. 97, p. 551-557, 2009.

- DAGANI, R. Molecular magic with microwaves: scientists are discovering new ways to use microwaves in organic synthesis, processing, waste remediation. *Chemical & Engineering News*, n. 75, p. 26-34, 1997.
- DE PERCIN, P. R. Application of thermal desorption technologies to hazardous waste sites. *J. Hazard Mat.* v. 40, n. 2, p. 203-209, 1995.
- ELEKTOROWICZ, M.; HABIBI, S.; CHIFRINA, R. Effect of electrical potential on the electro-demulsification of oily sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 295, p. 535-541, 2006.
- EPRI (Electric Power Research Institute). Emerging environmental Technologies. An analysis of new treatment technologies for the California Energy Commission. Palo Alto, CA: California Energy Commission, 2003.
- EU (European Union). (1991). Council Directive 91/689/EEC of 12 December 1991 on hazardous waste. <<http://eur-lex.europa.eu/lexuriserv/lexuriserv.do?uri=celex:3199110689:en:html>>.
- EUB (Alberta Energy and Utilities Board). Use of produced sand in road construction- executive summary, 1999. Disponível em: <http://www.eub.gov.ab.ca/bbs/ils/ils/il99-02.htm#top>. Acesso em: 13 janeiro 2012.
- FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. Fundamentals of Petroleum Refining, Oxford, UK: Elsevier, 2010.
- FALCIGLIA, P. P.; GIUSTRA, M. G.; VAGLIASINDI, F. G. A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. *J Hazard Mat.* v. 185, n. 1, p. 392-400, 2011.
- FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the

microwave demulsification of crude oil emulsions. *Energy & Fuels*. n. 21, p. 1358-1364, 2007.

FOSSILE, A. Processo de estabilização/solidificação de resíduos industriais e aplicação do produto final estabilizado como artefato de concreto. Patente PI0906454-0 A2. 18/01/2011.

FOUHY, K.; SHANLEY, A. Mighty microbes. *Chem. Eng.*, n. 98, p. 30-35, 1991.

FRTR (Federal Remediation Technology Roundtable). (2011). Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0. U.S. Department of Defense (DoD). Disponível em: <<http://www.frtr.gov//matrix2/section1/toc.html>>. Acesso em: 12 de novembro de 2011.

GANTI, S.; GANTI, D. Production of biomass and single cell protein from industrial waste oils, oily sludge from ships and other sources of oily wastes. Patent n°. 20050227338. October 13, 2005.

GARCIA, K. C.; LA ROVERE, E. L. Petróleo: acidentes ambientais e riscos à biodiversidade. 1 ed., Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

GENOUW, G.; DE NAEYER, F.; VAN MEENEN, P.; VAN DE WERF, H.; DE HIJS, W.; WESTRAETE, W. Degradation of oil sludge by landfarming a case-study at the Ghent harbor. *Biodegradation*. v. 5, p. 37-46, 1994.

GOLDMAN, G. K. System for treating petroleum and petrochemical slop oil and sludge wastes. Patent n°. 7,449,429. November 11, 2008.

GOMEZ, E.; RANI, D. A.; CHEESEMAN, C. R.; DEEGAN, D.; WISE, M.; BOCCACCINI, A. R. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. n. 161, p. 614-626, 2009.

- GUERIN, T. F. Environmental liability and life-cycle management of used lubricants oils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 256-264, 2008.
- GUPTA, S.; RAO, P. V. C.; LAL, B.; CHOUDARY, V. N. Process and composition for bioremediation of oily sludge. Patent n°. PCT/IN2010/000816. June 23, 2011.
- GUSTI, L. A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Management*. n. 29, p. 2227-2239, 2009.
- HAMDI, H.; BENZARTI, S.; MANUSADZIANAS, L.; AOYAMA, I.; JEDIDI, N. Bioaugmentation and Bioestimulation effects on PAH dissipation and soil ecotoxicity under controlled conditions. *Soil Biology & Biochemistry*. v. 39, p. 1926-1935, 2007.
- HAMDI, H.; MANUSADZIANAS, L.; AOYAMA, I.; JEDIDI, N. Effects of anthracene, pyrene and benzo[a]pyrene spiking and sewage sludge compost amendment on soil ecotoxicity during a bioremediation process. *Chemosphere*, v. 65, p. 1153-1161, 2006.
- HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*. n. 169, p. 1-15, 2009.
- HARMSSEN, J.; RULKENS, W. H.; SIMS, R. C.; RIJTEMA, P. E.; ZWEERS, A. J. Theory and application of landfarming to remediate polycyclic aromatic hydrocarbons and mineral oil-contaminated sediments; beneficial reuse. *Journal of Environmental Quality*. n. 36, p. 1112-1122, 2007.
- HEIDARZADEH, N.; GITIPOUR, S.; ABDOLI, M. A. Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. *Waste Management & Research*. n. 28, p. 921-927, 2010.

- HEJAZI, R. F.; HUSAIN, T.; KHAN, F. I. Landfarming operation of oil sludge in Arid Region - Human health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*. n. 99, p. 287-302, 2003.
- HIPEL, K. W. Fuzzy set methodologies in multicriteria modeling. In: GUPTA, M. M.; SANCHEZ, E. (Eds.), *Fuzzy Information and Decision Processes*. North-Holland, New York, p. 279-287, 1982.
- HUANG, H.; TANG, L. Treatment of organic waste using thermal plasma pyrolysis technology. *Energy Conversion and Management*, v. 48, p. 1331-1337, 2007.
- HWANG, C. L.; CHEN, S. J. *Fuzzy Multiple Attribute Decision Making: Methods and Applications*. Springer, New York, 1992.
- IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association). *Guidelines for Oil Spill Waste Minimization and Management*. Londres: IPIECA/Energy Institute, 2004.
- IPIRANGA (Empresa de Petróleo Ipiranga). Disponível em: <www.ipiranga.com.br/petroleo/refinaria/conteudo_meio_ambiente.htm>. Acesso em: 22 dez. 2009.
- JONES, D. S. J.; PUJADÓ, P. R. *Handbook of petroleum processing*. Dordrecht: Springer Science, 2008.
- JOSEPH, P. J.; JOSEPH, A. Microbial enhanced separation of oil from a petroleum refinery sludge. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 522-525, 2009.
- KARAMALIDIS, A. K.; VOUNDRIAS, E. A. Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs. *Journal of Hazardous Materials*, n. 148, pp. 122-135, 2007.
- KHAN, M. R. Method for utilizing hydrocarbon waste materials as fuel and feedstock. Patent nº. 20060070912. April 6, 2006.

- KRIIPSALU, M.; MARQUES, M.; MAASTIK, A. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. n. 10, p. 79-86, 2008.
- KRIIPSALU, M.; MARQUES, M.; NAMMARI, D. R.; HOGGLAND, W. Bio-treatment of oily sludge: The contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics. *Journal of Hazardous Materials*. n. 148, p. 616-622, 2007.
- KRIIPSALU, M.; NAMMARI, D. Monitoring of biopile composting of oily sludge. *Waste Management & Research*, v. 28, p. 395-403, 2010.
- KULKARNI, P. S.; CRESPO, J. G.; AFONSO, C. A. M. Dioxins sources and current remediation technologies – a review. *Environ Int.* v. 34, n. 1, p. 139-153, 2008.
- LADISLAO, B. A. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International*. n. 34, p. 292-308, 2008.
- LATOSIŃSKA, J., ŚYGADŁO, M. (2009). Effect of sewage sludge addition on porosity of lightweight expanded clay aggregate (LECA) and level of heavy metals leaching from ceramic matrix. *Environment Protection Engineering*, 35, 2, 189-196.
- LEONARD, S. A.; STEGEMANN, J. A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 463-472, 2010.
- LI, C.; LEE, W.; MI, H.; SU, C. PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures. *The Science of the Total Environment*, n. 170, p. 171-183, 1995.

- LIMA, R. S.; SCHAEFFER, R. The energy efficiency of crude oil refining in Brazil: A Brazilian refinery plant case. *Energy*, n. 36, p. 3101-3112, 2011.
- LIMA, T. M. S.; FONSECA, A. F.; LEÃO, B. A.; MOUNTEER, A. H.; TÓTOLA, M. R.; BORGES, A. C. Oil recovery from fuel oil storage tank sludge using biosurfactants. *J Bioremediation & Biodegradation*, v. 2, p. 125, 2011.
- LINS, V. F. C.; CASTRO, M. M. R.; LARA, A. A.; CURY, C. S. R. *et al.* *Seleção de resíduos sólidos para substituição da moinha de carvão em coprocessamento na indústria cimenteira*. Relatório Técnico. Belo Horizonte. Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- LIU, W.; WANG, X.; WU, L.; CHEN, M.; TU, C.; LUO, Y.; CHRISTIE, P. Isolation, identification and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge. *Chemosphere*, n. 87, p. 1105-1110, 2012.
- LYNN, J. D.; BURGE, L. M.; KOUTEK, D. J.; SULLIVAN, J. L. Roadway base intermediate, roadway base, and methods of manufacture. Patent n. US 6,387,175 B1. May 14, 2002.
- MACHÍN-RAMÍREZ, C.; OKOH, A. I.; MORALES, D.; MAYOLO-DELOISA, K.; QUINTERO, R.; TREJO-HERNÁNDEZ, M. R. Slurry-phase biodegradation of weathered oily sludge waste. *Chemosphere*, n. 70, p. 737-744, 2008.
- MAGA, G. F.; GOETZ, F. E. Bioreactor system for biological degradation of oily sludge. Patent n°. US 7,439,054 B1. Oct. 21, 2008.
- MAILA, M. P.; CLOETE, T. E. Bioremediation of petroleum hydrocarbons through landfarming: Are simplicity and cost-effectiveness the only advantages?. *Environmental Science & Bio/Technology*. n. 3, p. 349-360, 2004.

- 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*. v. 37, n. 6, 2001.
- MAPLES, R. E., 2000. Petroleum refinery process economics. 2 ed., Tulsa, Oklahomas: Pennwell Books, 2000.
- MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. 1 ed., Rio de Janeiro: Interciência, 2005.
- MARIN, J. A.; HERNANDEZ, T.; GARCIA, C. Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity. *Environmental Research*. n. 98, p. 185-195, 2005.
- MCCOY, D. E. Recovery of oil from refinery sludges by steam distillation. Patent nº. 4,014,780. March 29, 1977.
- MCGOWAN, T. F.; GREER, B. A.; LAWLESS, M. Thermal treatment and non-thermal technologies for remediation of manufactured gas plant sites. *Waste Management*, v. 16, n. 8, p. 691-698, 1996.
- MCLEOD, N. A. Methodology for the treatment of tarry wastes and residues. Patent nº. 20040077918. April 22, 2004.
- MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. State of the art about the use of wastes as alternative to ceramic raw materials. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.6, n.2, p.303-313, 2002.
- MIKKONEN, A.; HAKALA, K. P.; LAPPI, K.; KONDO, E.; VAALAMA, A.; SUOMINEN, L. Changes in hydrocarbon groups, soil ecotoxicity and microbiology

- along horizontal and vertical contamination gradients in an old landfarming field for oil refinery waste. *Environmental Pollution*, n. 162, p. 374-380, 2012.
- MILANEZ, B.; FERNANDES, L. O.; PORTO, M. F. S. A coincineração de resíduos em fornos de cimento: riscos para a saúde e o meio ambiente. *Ciência & Saúde Coletiva*, n. 16, v. 6, p. 2143-2152, 2009.
- MISHRA, S. K. Separation process for treatment of oily sludge. Patent n.º 4,851,123. Jul. 25, 1989.
- MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Effect of oily waste addition to clay ceramic. *Ceramics Internacional*, v. 31, p. 353-358, 2005.
- MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; RIBEIRO, M. M.; SILVA, F. A. N. Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes. *Construction and Building Materials*. n. 21, pp. 2007-2011, 2007.
- MOSES, J. R.; MENAKA, P.; TAPASYA, M. N. Sustainable Landfilling of Oily Sludge. *Workshop on Sustainable Landfill Management, Chennai, India*. p. 225-233, 2003.
- MUTYALA, S.; FAIRBRIDGE, C.; PARÉ, J. R. J.; BÉLANGER, J. M. R.; HG, S.; HAWKINS, R. Microwave applications to oil sands and petroleum: A review. *Fuel Processing Technology*. n. 91, p. 127-135, 2010.
- NIJKAMP, P.; RIETVELD, P.; VOOGD, H. *Multicriteria Evaluation in Physical Planning*. North-Holland, Amsterdam, 1990.
- NISHIKAWA, H.; IBE, M.; TANAKA, M.; USHIO, M.; TAKEMOTO, T.; TANAKA, K.; TANAHASHI, N.; ITO, T. A treatment of carbonaceous wastes using thermal plasma with steam. *Vacuum*, v. 73, p. 589-593, 2004.

- OLLIVIER, B.; MAGOT, M. *Petroleum Microbiology*. Washington D.C.: ASM Press, 2005.
- OMAIRI; R. S.; AL-SOUFI; M. H. Landfarming simulation testing apparatus and method. Patent n°. 20060029521 A1. February 9, 2006.
- ORSZULIK, S. T. *Environmental technology in the oil industry*. Hampshire, U.K.: Springer, 2008.
- PARTANEN, J. E.; ELLIS, S. W. Asphalt mastic utilizing petroleum refinery waste solids. Patent n.º US 7,025,822 B2. April 11, 2006.
- 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 dezembro 2009.
- PETROBRAS. Meio ambiente. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/portal/meio_ambiente.htm>. Acesso em: 9 outubro 2009.
- PETROBRAS. Plano de Negócios. Disponível em: www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia-corporativa/. Acessado em 26 de janeiro de 2011.
- PICADO, A.; NOGUEIRA, A.; BAETA-HALL, L.; MENDONÇA, E.; DE FATIMA, M. R.; DO CÉU, M. S.; MARTINS, A.; ANSELMO, A. M. Landfarming in a PAH-contaminated soil. *Journal Environmental Science Health*. v. 36, p. 1579-1588, 2001.
- PICKLER, A. C.; GALLO, L. F. P.; da SILVA, C. A. D.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C. A. System and process for the treatment of multiphase residues. Patent n°. 7,727,377. June 1, 2010.

- PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Obtainment of porcelain floor tiles added with petroleum oily sludge. *Ceramics International*, 2012.
- PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Processing of red ceramics incorporated with encapsulated petroleum waste. *Journal of Materials Processing Technology*. n. 209, p. 5606-5610, 2009.
- POON, C. S.; LIO, K. W.; TANG, C. I. A systematic study of cement/PFA chemical stabilization/solidification process for the treatment of heavy metal waste. *Waste Management and Research*, v. 19, p. 276-283, 2001.
- POPE, C. J.; PETERS, W. A.; HOWARD, J. B. Thermodynamic driving forces for PAH isomerization and growth during thermal treatment of polluted soils. *J Hazard Mat.* v. 79, v. 1-2, p. 189-208, 2000.
- PRAME, P.; VISSANU, M.; CHATVALEE, K.; PRAMOCH, K.; THIRASAK, R.; BOONYARACH, K. Pyrolysis of API separator sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. v. 69, p.547-560, 2003.
- PRICE, K. S.; KUREK, J.; WHITFIELD, K.; WISSEL, H. I. Hazardous waste stabilization methods, products and testing procedures. Patent n°. 20030185630 A1. October 2, 2003.
- RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmos Environ*. v. 42, n.13, p. 2895-2921, 2008.
- RENZONI, R.; ULLRICH, C.; BELBOOM, S.; GERMAIN, A. Mercury in the cement industry. CEMBUREAU – CSI, Université de Liège, April 2010.
- RIPLEY, I. S.; NEEDHAM, A. H. Treatment of waste petroleum. Patent n°. US 5,853,563. Dec. 29, 1998.

- RISER-ROBERT, E. Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical, and chemical process. Florida: CRC Press LLC, 1998.
- RIZZO, A. C. L.; SANTOS, R. M.; SANTOS, R. L. C.; SORIANO, A. U.; CUNHA, C. D.; ROSADO, A. S.; SOBRAL, L. G. S.; LEITE, S. G. F. Petroleum-contaminated soil remediation in a new solid phase bioreactor. *J Chem Technol Biotechnol*, v. 85, p. 1260-1267, 2010.
- ROBINSON, J. P.; SNAPE, C. E.; KINGMAN, S. W.; SHANG, H. Thermal desorption and pyrolysis of oil contaminated drill cuttings by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, p. 27-32, 2008.
- ROBINSON, J. P.; SNAPE, C. G.; KINGMAN, S. W.; SHANE, H. Thermal desorption and pyrolysis of oil contaminated drill cuttings by microwave heating. *J Anal Appl Pyrol.* v. 81, n. 1, p. 27-32, 2008.
- ROBLES-GONZÁLEZ, I.; FAVA, F.; POGGI-VARALDO, H. M. A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments. *Microbial Cell Factories*, n. 7, p. 1-16, 2008.
- ROCHA, S. D. F.; LINS, V. F. C.; SANTO, B. C. E. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. *Engenharia Sanitária Ambiental.* v. 16, n. 1, p. 1-10, 2011.
- RUFFINO, B.; ZANETTI, M. C. Recycling of steel from grinding scraps: Reclamation plant design and cost analysis. *Resources, Conservation and Recycling.* n. 52, p. 1315-1321, 2008.
- SANDRONI, V.; SMITH, C. M. M. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta.* v. 468, p. 335-344, 2002.

- SAYLES, G. D.; ACHESON, C. M.; KUPFERLE, M. J.; SHAN, Y.; ZHOU, Q.; MEIER, J. R.; CHANG, L.; BRENNER, R. C. Land treatment of PAH-contaminated soil: performance measured by chemical and toxicity assays. *Environmental Science and Technology*. v. 33, p. 4310-4317, 1999.
- SEABRA, P. N. C. Aplicação de Biopilha na Biorremediação de Solos Argilosos Contaminados com Petróleo. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- SEABRA, P. N. C.; SANT'ANNA Jr. G.; CARVALHO, D.; RIZZO, A. Bioremediation of Crude Oil-Contaminated Tropical Soil in Bench-Scale Piles. *Environmental Engineering and Management Journal*. v.5, p. 399-406, 2006.
- SECOND. Generation thermal desorption reprocesses oily waste. *Hydrocarbon Proc.* p. 33, 2000.
- SEMPLE, K. T.; REID, B. J.; FERMOR, T. R. Impact of composting strategies on treatment of soils contaminated with organic pollutants. *Environmental Pollution*, v.112, p. 269-283, 2001.
- SHANG, H.; ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W.; SNAPE, C. E.; WU, Q. Theoretical study of microwave enhanced thermal decontamination of oil contaminated waste. *Chemical engineering and technology*, n. 1, p. 121-130, 2007.
- SHEN, C.; TANG, X.; YAO, J.; SHI, D.; FANG, J.; KHAN, M. I.; CHEEMA, S. A.; CHEN, Y. Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in municipal waste incinerator bottom ash in Zhejiang province, China. *Journal of Hazardous Materials*, n. 179, p. 197-202, 2010.

- SHIE, J. L.; CHANG, C. Y.; LIN, J. P.; WU, C. H.; LEE, D. J. Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: kinetics study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 75, p. 443-450, 2000.
- 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, L. J.; ALVES, F. C.; FRANÇA, F. P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Management & Research*, v. 30, n. 10, p. 1016-1030, 2012.
- SILVA, A. P. Combustível sólido do tratamento de borras oleosas com produto promotor de combustível sólido. Patente nº. PI0903006-9 A2. 23/11/2010.
- SILVA, F. A. N.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F.; LOPES, M. F. S. Influência do sulfato de bário nas características de cerâmica vermelha incorporada com resíduo oleoso inertizado. *Cerâmica*. v. 52, n. 321, p. 15-21, 2006.
- SILVA, L. J. Processo de *Landfarming* para Tratamento de Resíduos Oleosos. Dissertação de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- SIMONETTO, E. O.; BORENSTEIN, D. A decision support system for the operational planning of solid waste collection. *Waste Management*, n. 27, p. 1286-1297, 2007.
- SOBRAL, L. G.; PICKELER, A. C.; AIRES, J. R.; RIEHL, C. A. Study on nickel and vanadium removal in thermal conversion of oil sludge and oil shale sludge. In: Proceedings XII International Conference on Heavy Metals in The Environment, França. J.Phys. IV 107-2003, 2003. v. 107. p. 1255-1258, 2003.

- SORIANO, A. U.; RIZZO, A. C. L.; SANTOS, R. L. C.; LEITE, S. G. F.; SANTOS, R. M.; LINHARES, M. M. Biorreator horizontal e processo de biorremediação de solos argilosos utilizando dito biorreator. Patente nº. PI 0502090-5 A. 30/01/2007.
- SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero. *Cerâmica*. v. 49, n. 311, p. 128-132, 2003.
- SPEIGHT, J. G. S. The chemistry and technology of petroleum. 4 ed., London: Taylor & Francis Group, 2006.
- SWEETMAN, A.; KEEN, C.; HEALY, J.; BALL, E., DAVY, C. Occupational exposure to dioxins at UK worksites. *Annual Occupation Annual Occupational Hygiene*, v. 48, n. 5, p. 425-437, 2004.
- SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.
- TAVARES, M. E. E. Análise do refino no Brasil: estado e perspectiva - uma análise “cross-section”. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEIA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência/PETROBRAS, 2004.
- THOMAS, S.; WORNAT, M. J. The effects of oxygen on the yields of polycyclic aromatic hydrocarbons formed during the pyrolysis and fuel-rich oxidation of catechol. *Fuel*. v. 87, n. 6, p. 768-781, 2008.

TÓTOLA, M. R.; BORGES, A. C.; LIMA, T. M. S. Processo de recuperação de óleo e minimização de borra oleosa de tanques de armazenamento de óleo utilizando biossurfactante. Patente PI0603882-4 A. 22/04/2008.

TUNCAN, A.; TUNCAN, M.; KOYUNCU, H. Use of petroleum-contaminated drilling wastes as sub-base material for road construction. *Waste Management and Research*, n. 18, pp. 489-505, 2000.

UPRETI, M. K.; DUA, H. K.; SINGH, M. P.; SINGH, A. P.; MALHOTRA, R. K.; VERMA, R. P. Method for bio-assisted treatment of hydrocarbon contaminated soil. Patent n.º PCT/IN2006/000374. December 31, 2009.

URURAHY, A. F. P.; MARINS, M. D. M.; VITAL, R. L.; GABARDO, I. T.; PEREIRA Jr., N. (1998). Effect of aeration on biodegradation of petroleum waste. *Brazilian J Soc Microbiol*, v. 29, p. 254-258, 1998.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers, 2000. Disponível em: <http://www.epa.gov/oust/cat/landfarm.htm>. Acesso em: 13 janeiro 2012.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). SW-846 Guidelines – Test methods for evaluating solid waste – Physical/chemical methods. <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/>>.

_____. Method 1613. Tetra- though Octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGS/HRMS, revision B. Washington: U. S. Government Printing Office, 1994.

_____. Method 351.2. Determination of total Kjeldahl nitrogen by semi-automatic colorimetric, revision 2.0. Washington: U.S. Government Printing Office, 1993.

_____. Method 3540C. Soxhlet extraction, v. I-B. Washington: U. S. Government Printing Office, 1996.

_____. Method 3630C. Silica gel clean-up, v. I-B. Washington: U. S. Government Printing Office, 1996.

_____. Method 365.3. Phosphorus, all forms (colorimetric, ascorbic acid, two reagents). Washington: U.S. Government Printing Office, 1978.

_____. Method 8015B. Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography/Flame Ionization Detector, revision 2. Washington: U. S. Government Printing Office, 1996.

_____. Method 8270C. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, 3rd ed. Washington: U. S. Government Printing Office, 1996.

_____. Method 8290A. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGS/HRMS), revision 1. Washington: U. S. Government Printing Office, 2007.

_____. Method 9060. Total Organic Carbon, 3rd ed. Washington: U. S. Government Printing Office, 1996.

VASCONCELOS, U.; OLIVEIRA, F. J. S.; DE FRANÇA, F. P. Evaluación de la eficacia del tratamiento por desorción térmica de un suelo contaminado con residuos aceitosos. *Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. n. 110, p. 59-63, 2010.

VIDALES, H.; PARRA, M. J.; LOSIK, E.; AFANADOR, E.; RODRIGUEZ, L.; VARGAS, J. I. Metodo para La fluidizacion de borras y recuperacion de

- hidrocarburos de tanques de almacenamiento de hidrocarburos. Patent n°. PCT/IB2008/003609. December 01, 2008.
- WAHLSTRÖM, M.; YLIJOKI, J. L.; MÄÄTTÄNEN, A.; LUOTOJÄRVI, T.; KIVEKÄS, L. Environmental quality assurance system for use of crushed mineral demolition wastes in road constructions. *Waste Management*, n. 20, pp. 225-232, 2000.
- WALLACE, F. D.; MICH, L. Process and apparatus for the destructive distillation of high molecular weight organic materials. Patent n°. 4,118,282. Oct. 3, 1978.
- WANG, X.; WANG, Q.; WANG, S.; LI, F.; GUO, G. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge. *Bioresource Technology*, n. 111, p. 308-315, 2012.
- WANG, Z.; GUO, Q.; LIU, X.; CAO, C. Low temperature pyrolysis characteristics of oil sludge under various heating conditions. *Energy & Fuels*, n. 21, p. 957-962, 2007.
- WARD, O. P.; SINGH, A. Biodegradation of oil sludge. Patent n°. US 6,652,752 B2. Nov. 25, 2003.
- WARD, O.; SINGH, A.; HAMME, J. V. Accelerated biodegradation of petroleum hydrocarbon waste. *J Ind Microbiol Biotechnol*. n. 30, p. 260-270, 2003.
- WEINER, R. F.; MATTEWS, R. A. Environmental engineering. Burlington, MA, USA: Butterworth–Heinemann, 2003.
- WILKINSON, J. B. Disposal of sediment from pond or lagoon at petroleum refinery. Patent n°. 20040065612. April 8, 2004.
- WINDER, C.; CARMODY, M. The dermal toxicity of cement. *Toxicology and industrial health*. v. 18, n. 7, p. 321-331, 2002.

- WOLF, N. O. Use of microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water. Patent n°. US 4,582,629. April 15, 1986.
- WOODARD, F. Industrial waste treatment handbook. Woburn, MA, USA: Butterworth–Heinemann, 2001.
- XIA, X. H.; YU, H.; YANG, Z. F.; HUANG, G. H. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the natural waters of the Yellow River: effects of high sediment content on biodegradation. *Chemosphere*. n. 65, p. 457-466, 2006.
- YOON, K. P.; HWANG, C. L. Multiple Attribute Decision Making: an introduction. Sage Publication. Beverley Hills, CA, 1995.
- ZABANIOTOU, A.; THEOFILOU, C. Green energy at cement kiln in Cyprus – Use of sewage sludge as a conventional fuel substitute. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 531-541, 2008.
- ZHANG, H.; XIANG, H.; ZHANG, G.; CAO, X.; MENG, Q. Enhanced treatment of waste frying oil in an activated sludge system by addition of crude rhamnolipid solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 217-223, 2009.
- ZHANG, J.; LI, J.; THRING, R. W.; HU, X.; SONG, X. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. *Journal of Hazardous Materials*, n. 203-204, p. 195-203, 2012.
- ZHANG, X.; HUANG, G. H.; CHAN, C. W.; LIU, Z.; LIN, Q. A fuzzy-robust stochastic multiobjective programming approach for petroleum waste management planning. *Applied Mathematical Modelling*, n. 34, p. 2778-2788, 2010.
- ZHIQI, W.; QINGJIE, G.; XINMIN, L.; CHANGQING, C. Low Temperature Pyrolysis Characteristics of Oil Sludge under Various Heating Conditions. *Energy & Fuels*. v. 21, p. 957-962, 2007.

ZUBAIDY, E. A. H.; ABOUELNASR, D. M. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process safety and environmental protection*. n. 88, p. 318-326, 2010.

ZUKAUSKAITE, A.; JAKUBAUSKAITE, V.; BELOUS, O.; AMBRAZAITIENE, D.; STASISKIENE, Z. Impact of heavy metals on the oil products biodegradation process. *Waste Management and Research*, v. 26, p. 500-507, 2008.

Anexo I

Conceitos de impactos ambientais atribuídos por especialistas

Tecnologia de Tratamento	Uso de água							Uso de energia							Geração de efluentes							Geração de resíduos sólidos							Risco de contaminação de aquíferos							Poluição atmosférica												
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
Aterro industrial	MB	B	MB	MB		MB	MB	MB	MB	B	B	MB		MB	MB	MB	B	B	A-E	M		A	E	M	E	B	MB	MB		E	B	M	E	E	A	E		A	E	E	A	B	A	B		M	M	M
Incineração	MB	M	MB	MB	MB	B	B	M	A	M	M	M-A	A	E	A	B	B	B-M	MB	M	B	B	B	M	A	M	M	M	MB	E	M	A	E	B	MB	M-A	MB	A	M	E	E	A	E		E	E	E	
Coprocessamento em fornos de clínquerização	MB	B	MB	MB	MB	B	MB	M	B	A	M	M-A	M	E	A	B	B	B	MB	MB	B	B	B	B	B	MB	MB	MB	MB	A	B	MB	B	MB	MB	MB	MB	A	B	E	E	A	E		E	E	E	
Dessorção térmica	MB	M	MB	MB		MB		B	M	A	A-E	M		A		A	B	B	M	B		MB		B	B	A	M	B		A		M	MB	E	MB	MB		MB		B	E	E	M	E		E		A
Plasma térmico	MB	M	MB			MB	B	B	E	E	M-A			A	E	E	MB	B	M			MB	B	B	B	A	B			MB	M	B	MB	E	MB			MB	B	B	A	A	B			B	A	M
Liquefação de micro-ondas	MB	B	MB			MB		MB	E	E	A-E			A		E	M	B	M			A		M	M	B	M			M		B	MB	E	MB			B		B	A	A	B			B		M
Centrifugação	MB	B	MB			MB	B	B	E	M	M			A	M	A	A	B	M			A	A	M	M	B	M			B	A	M	MB	E	MB			B	A	M	B	B	B			B	B	B
Destilação destrutiva	MB	B	MB			MB		MB	E	E	M-A			A		A	B	B	M			B		B	M	B	M			M		M	MB	E	MB			B		B	E	A	B			E		A
Conversão a Baixa Temperatura	MB	B	MB	MB		MB		MB	E	E	M	M		A		A	M	B	M	M		B		M	M	B	M	B		B		B	MB	E	MB	MB		B		B	A	A	MB	A		E		A
Incorporação em materiais cerâmicos	B	B	MB	MB		MB	B	B	M	B	M-A	M		M	MB	M	B	B	MB	B		B	MB	B	B	A	MB	M		MB	MB	B	B	B	B	MB		MB	MB	B	A	E	M	A		A	B	A
Produção de materiais impermeabilizantes	B	B	MB	MB		MB		B	A	B	M-A	MB		M		M	B	B	B	MB		B		B	B	B	MB	MB		B		B	E	B	MB	A		A		M	A	E	B	M		MB		M
Encapsulamento	B	B	MB	MB		MB	MB	MB	A	B	M	B		B	MB	B	MB	B	B	B		B	B	B	E	B	MB	B		B	MB	B	E	E	M	A		A	MB	A	A	B	MB	MB		B	B	B
Landfarming	E	B	MB	MB	MB	B	A	B	A	B	B	MB	MB	MB	B	B	B	B	B	M	M	A	A	M	E	B	A	MB	B	M	M	M	A	M	A	E	M-A	A	A	A	M	B	M-A	M	M-A	A	M	M
Biopilha	A	B	MB	MB		B	A	B	E	B	M-A	MB		B	B	B	B	B	B	M		A	A	M	E	B	A	MB		M	M	M	A	M	M	E		B	A	M	B	B	M	M-A		A	M	M
Biorreatores	A	B	MB	MB		MB	B	B	E	B	M-A	E		MB	B	M	M	B	A	E		M	B	M	A	B	M	MB		B	M	M	MB	B	M	MB		MB	M	B	B	B	M	MB		MB	B	B

Legenda: As colunas de 1 a 7 representam os conceitos atribuídos consultados e a coluna 8 corresponde ao resultado final ponderado inserido na Tabela 5.2
 MB: Muito Baixo; B: Baixo; M: Médio; A: Alto; E: Extremo; B-M: Baixo a Médio; M-A: Médio a Alto; A-E: Alto a Extremo

Anexo II

Produção Bibliográfica

SILVA, L. J.; ALVES, F. C.; FRANÇA, F. P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Management & Research*, v. 30, n. 10, p. 1016-1030, 2012.

SILVA, L. J.; ALVES, F. C.; FRANÇA, F. P. . Análise econômica de tecnologias para o tratamento de borras oleosas. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios - RJ. CD Room COBEQ 2012, Rio de Janeiro: ABEQ, 2012, p. 2700-2709.

SILVA, L. J.; ALVES, F. C.; FRANÇA, F. P. Processos Biológicos para Tratamento de Resíduos Oleosos - Estado da Arte. Anais do 6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2011, Florianópolis. CD Room do 6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Petróleo e Gás, 2011. p. 1-8.

CNPq divulga diretrizes éticas para a pesquisa

O Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/MCTI) divulga o relatório da Comissão de Integridade de Pesquisa do CNPq, em anexo, que definiu um conjunto de diretrizes para promover a ética na publicação de pesquisas científicas e estabelece parâmetros para investigar eventuais condutas reprováveis.

A comissão, coordenada pelo diretor de Ciências Agrárias, Biológicas e da Saúde do CNPq, Paulo Sergio Lacerda Beirão, foi criada em maio último, após denúncia de fraude em publicações científicas envolvendo pesquisadores apoiados pela instituição. De acordo com o presidente do CNPq, Glaucius Oliva, "diante da inexistência de normas internas específicas e instrumentos estabelecidos para o tratamento adequado de ocorrências desta natureza, a Diretoria Executiva decidiu criar uma Comissão Especial, com a missão de propor recomendações e diretrizes, em anexo, sobre o tema da Ética e Integridade na Prática Científica".

Segundo Beirão, o CNPq constituirá uma comissão permanente para difundir informações sobre pesquisa ética, principalmente sobre o ponto de vista da publicação científica. O mesmo grupo se encarregará de analisar as denúncias que chegarem à instituição. As regras propostas preveem que as denúncias de infrações serão submetidas a um juízo prévio da comissão permanente. Se julgadas verossímeis, o CNPq criará uma comissão extraordinária de especialistas para análise do caso. A Comissão entende que é preciso cuidado "para não se estimular denúncias falsas ou infundadas". "A investigação não caberá à instituição onde o cientista trabalha", informa Beirão, "pois queremos garantir imparcialidade", destaca.

O texto proposto tipifica quatro condutas ilícitas, a falsificação, a fabricação de resultados, o plágio e o autoplágio, este definido como a republicação de resultados científicos já divulgados como se fossem novos, sem informar a publicação prévia. Condena também a inclusão de pessoas como autores, que só tenham emprestado equipamentos ou verba, sem participação intelectual no artigo científico.

As punições para os delitos mais graves incluem a suspensão de financiamento por meio de bolsas e, eventualmente, a devolução do recurso investido pelo CNPq no trabalho. O diretor Beirão explica que a instituição é uma agência de fomento, não pode demitir pessoas ligadas a outras entidades, "o máximo que conseguimos é cortar o investimento".

Como parte das ações preventivas, o CNPq deve estimular que disciplinas com conteúdo ético e de integridade de pesquisa sejam oferecidas nos cursos de graduação e pós-graduação.

Assessoria de Comunicação Social do CNPq
comunicacao@cnpq.br
(61) 3211-9414