



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**KLEBER JEAN LEITE DOS SANTOS**

**TRATAMENTO PIROLÍTICO DE AREIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO**

**CAMPINA GRANDE/PB**

**2021**

**KLEBER JEAN LEITE DOS SANTOS**

**TRATAMENTO PIROLÍTICO DE AREIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo.

**CAMPINA GRANDE/PB**

**2021**

S237t Santos, Kleber Jean Leite dos.  
Tratamento pirolítico de areia contaminada com petróleo /  
Kleber Jean Leite dos Santos. – Campina Grande, 2021.  
130 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade  
Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,  
2021.

"Orientação: Prof. Dr. Antonio Carlos Brandão de Araújo".  
Referências.

1. Derramamento de Petróleo. 2. Remediação. 3. Pirólise. 4.  
Areia da Praia. I. Araújo, Antonio Carlos Brandão de. II. Título.

CDU 504.5:665.71(043)

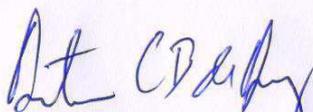
KLEBER JEAN LEITE DOS SANTOS

## TRATAMENTO PIROLÍTICO DE AREIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em 22 de outubro de 2021.

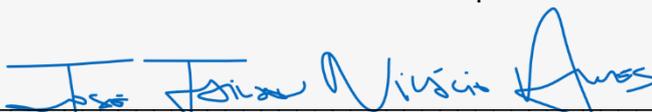
### BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antônio Carlos Brandão de Araújo (Orientador)  
Universidade Federal de Campina Grande



Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior (Avaliador Interno)  
Universidade Federal de Campina Grande



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves (Avaliador Interno)  
Universidade Federal de Campina Grande



Prof. Dr. João Inácio Soletti  
Universidade Federal de Alagoas (Avaliador Externo)



Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão  
Universidade Federal de Alagoas (Avaliador Externo)



Prof.ª Dr.ª Sandra Helena Vieira de Carvalho  
Universidade Federal de Alagoas (Avaliadora Externa)

*Exponho essa d dica   aqueles que  
sempre serão os primeiros em meus  
pensamentos. Para vocês, Filhos!*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por me conceber a graça da vida e me guiar na jornada rumo à felicidade, além de ouvir e atender as minhas orações.

Exprimo eterna gratidão aos meus pais, José Aurino e Josefa Genilza, pela incansável crença no sucesso. Através da educação, me nortearam nas diversas situações da vida.

Ao Joaquim e Mateus, meus filhos, por existirem.

A minha esposa, Flávia, por compartilhar e confiar no potencial, na torcida do crescimento humano e profissional.

Aos fiéis escudeiros e companheiros para vida: Ícaro e Ivis, pelas conquistas em batalhas que ainda disputamos.

Ao meu orientador de doutorado: Prof. Antônio Brandão, pela confiança e disponibilidade. Obrigado por acreditar no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus educadores: Prof.<sup>a</sup> Sandra Helena, Prof. João Inácio e Prof. Rodolfo Brandão, pelo suporte, compreensão e, principalmente, por acreditar em minha capacidade, ao estimular o desenvolvimento deste trabalho.

À Banca, pelas contribuições e apontamentos, que atribuíram esmero ao trabalho.

Aos laboratórios parceiros: LEAP; LAPRO; LSCAT; TECNANO; LTBA; GON; LSP; LPQPN; LABEN; LERP e LSEGP. À Família LASSOP, uma menção especial, por sempre me acolher de forma tão amiga.

Ao corpo discente da UFAL e UFCG, pelo envolvimento com as atividades de pesquisa, além da distribuição da maior ajuda: a amizade.

Ao corpo docente da UFCG e da UFAL, que direta ou indiretamente contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À FAPEAL, pelo fomento à pesquisa: Força-Tarefa Desastre do Óleo.

Enfim, aos colegas e mestres que tive contato, quer seja no âmbito profissional, pessoal ou estudantil, obrigado pelas lições de convívio.

*“Saber esperar não é fácil. Compreender que tudo tem o seu tempo determinado é um Dom. Muitas vezes somos imediatistas, queremos tudo no agora, e não conseguimos ver, que para a construção de grandes objetivos se leva tempo, e esquecemos de aceitar que esperar não é perda de tempo, mas um intervalo de lapidação e preparação de nossas vidas para altos voos...”* Gleydson Francisco

*“Todo tempo quanto houver pra mim é pouco  
Pra dançar com meu benzinho numa sala de reboco  
Todo tempo quanto houver pra mim é pouco  
Pra dançar com meu benzinho numa sala de reboco...”*  
José Marcolino / Luiz Gonzaga

*“Destá  
Eu hei de ver você bater em minha porta (toc toc toc)  
Destá  
É sempre assim quem rir por último ri melhor  
Destá  
A vida é isso e o mundo dá tantas voltas  
Talvez  
Em uma delas você vá me encontrar...”*  
Dorgival Dantas

## RESUMO

A intensificação das operações de exploração e de desenvolvimento de petróleo, em campos marítimos e costeiros, tem contribuído substancialmente à probabilidade de eventos colaterais na progressão do setor, a exemplo, os derramamentos de petróleo. Circunstâncias com tamanha magnitude, muitas vezes tratadas como acidentes ou sinistros, trazem inúmeros reflexos ao cotidiano, além da possibilidade de não lograr uma perpetuação dos ecossistemas afetados. Visando contribuir para a transformação de cenários prejudiciais, ao homem e ao meio ambiente, métodos de mitigação dos impactos gerados são desenvolvidos, dentre eles, o processo pirolítico. Conquanto, foi investigada a aplicação da tecnologia de pirólise, à remoção do petróleo das amostras de areia das praias, coletadas no litoral alagoano e contaminadas devido ao derramamento de petróleo, ocorrido em julho de 2019, na costa brasileira. Para isto, foi construída uma Unidade Pirolítica Experimental, que viabilizou os estudos de remoção do contaminante da areia, conforme o planejamento experimental. Assim, foram estudados parâmetros de processo como: temperatura, pressão (vácuo) e taxa de aquecimento. Sendo que a avaliação do processo foi realizada por intermédio da análise estatística dos resultados de remoção de petróleo, complementada com as caracterizações físico-químicas dos materiais em estudo. Assim, através da relação entre a problemática, a concepção das ideias de aplicar a pirólise, de idealizar uma Unidade e de utilizar ferramentas matemáticas para validar a tecnologia, foi possível alcançar 99,92 % de remoção de óleo. Foi verificado também, que o fator de prevalência, no processo de descontaminação da areia, foi o vácuo. Não obstante, não foi verificada a necessidade de elevados patamares de deste parâmetro. E, foi evidenciado no teste de toxicidade, utilizando a *Artemia* sp., a capacidade de reinserir o material tratado à região costeira. Desta forma, a utilização da Unidade Pirolítica Experimental, foi capaz de promover a mitigação dos impactos ambientais, decorrentes da contaminação, por derramamento de petróleo, nas areias das praias.

**Palavras-chave:** Derramamento de petróleo; remediação; pirólise; areia da praia.

## ABSTRACT

The intensification of oil exploration and development operations, in offshore and coastal fields, has substantially contributed to the likelihood of collateral events in the progression of the sector, such as oil spills. Circumstances of such magnitude, often treated as accidents or accidents, bring countless consequences to daily life, in addition to the possibility of not achieving a perpetuation of the affected ecosystems. Aiming to contribute to the transformation of harmful scenarios, to man and the environment, methods of mitigation of the generated impacts are developed, among them, the pyrolytic process. However, the application of pyrolysis technology to the removal of oil from beach sand samples, collected on the coast of Alagoas and contaminated due to the oil spill, which occurred in July 2019, off the Brazilian coast was investigated. For this, an Experimental Pyrolytic Unit was built, which enabled studies to remove the contaminant from the sand, according to the experimental planning. Thus, process parameters such as: temperature, pressure (vacuum) and heating rate were studied. The evaluation of the process was carried out through the statistical analysis of the oil removal results, complemented with the physical-chemical characterizations of the materials under study. Thus, through the relationship between the issue, the conception of ideas to apply pyrolysis, to idealize a Unit and to use mathematical tools to validate the technology, it was possible to achieve 99.92% of oil removal. It was also verified that the prevailing factor in the sand decontamination process was the vacuum. However, the need for high levels of this parameter was not verified. And, in the toxicity test, using *Artemia* sp., the ability to re-insert the treated material to the coastal region was evidenced. Thus, the use of the Experimental Pyrolytic Unit was able to promote the mitigation of environmental impacts, resulting from contamination, by oil spills, on the beach sands.

**Keywords:** Oil spill; remediation; pyrolysis; beach sand.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Matriz energética mundial. ....	5
<b>Figura 2</b> - Composição do petróleo. ....	7
<b>Figura 3</b> - Tipos de hidrocarbonetos e heteroátomos presentes no petróleo. ....	8
<b>Figura 4</b> - Campo submarino de exploração de petróleo. ....	10
<b>Figura 5</b> - Grandes derramamentos de petróleo (>7 ton) de 1970 a 2020. ....	11
<b>Figura 6</b> - Vazamento de óleo no porto de Maceió-AL. ....	12
<b>Figura 7</b> - No destaque, em vermelho, a costa afetada pelo derramamento de petróleo de 2019 e, em verde, o Estado onde foram coletadas as amostras de areia das praias para o presente estudo. ....	13
<b>Figura 8</b> - Manchas de óleo sobre a areia da praia. ....	14
<b>Figura 9</b> - Principais rotas de transporte de petróleo sobre os corais. ....	15
<b>Figura 10</b> - Em destaque, na área hachurada, a Amazônia Azul. ....	16
<b>Figura 11</b> - Batuíra semipalmata ( <i>Charadrius semipalmatus</i> ), espécie migratória, com óleo no bico, patas e plumagem. Praia de Feliz Deserto – AL. ....	19
<b>Figura 12</b> - Comparativo da produção de óleo cru e número de publicações dos dez maiores produtores de petróleo (busca por “ <i>oil and remediation</i> ”). ....	34
<b>Figura 13</b> - Processos de remediação de areia contaminada com petróleo. ....	36
<b>Figura 14</b> - Evolução dos trabalhos publicados (busca por “ <i>Oil AND Sand AND Pyrolysis</i> ”). ....	40
<b>Figura 15</b> - Distribuição de patentes por ano. ....	44
<b>Figura 16</b> - Distribuição de patentes por país. ....	45
<b>Figura 17</b> - Distribuição de patentes quanto às instituições. ....	46
<b>Figura 18</b> - Concessionária com produtos associados. ....	47
<b>Figura 19</b> - Conceitos clusterizados às rotas tecnológicas. ....	48
<b>Figura 20</b> - Área de estudos das patentes. ....	49
<b>Figura 21</b> - Quantitativo de publicações por instituições no SCOPUS. ....	50
<b>Figura 22</b> - Fluxograma da pesquisa de pirólise na areia contaminada com petróleo. ....	54
<b>Figura 23</b> - Localização dos pontos de coleta no Estado de Alagoas. ....	55
<b>Figura 24</b> - Areia contaminada com petróleo coletada nas Praias. ....	56

<b>Figura 25</b> - Unidade pirolítica experimental - modelo: (a) bomba de vácuo; (b) condensadores; (c) forno tubular e reator de pirólise; (d) módulo de controle do forno; (e) banho termostatizado. ....	63
<b>Figura 26</b> - Análises termogravimétricas da areia contaminada com petróleo. ....	66
<b>Figura 27</b> - Gráfico de distribuição granulométrica. ....	69
<b>Figura 28</b> - Espectro de FTIR da areia contaminada com petróleo. ....	70
<b>Figura 29</b> - Comparação do perfil cromatográfico dos petróleos coletados no litoral alagoano.....	72
<b>Figura 30</b> - Imagens microscópicas da areia. ....	74
<b>Figura 31</b> - Aplicação da técnica de segmentação e contagem na areia. ....	75
<b>Figura 32</b> - Náuplios eclodidos de <i>Artemia</i> sp. ....	76
<b>Figura 33</b> - Componentes da unidade pirolítica: (a) forno tubular e (b) módulo de controle do forno. ....	78
<b>Figura 34</b> - Componentes da unidade pirolítica: (a) bomba de vácuo e (b) banho termostatizado.....	79
<b>Figura 35</b> - Componentes da unidade pirolítica: (a) reator de pirólise e (b), (c) e (d) flanges.....	79
<b>Figura 36</b> - Visualização do reator no interior do forno.....	81
<b>Figura 37</b> - Componentes da unidade pirolítica: (a) condensadores e (b) tubos concêntricos. ....	82
<b>Figura 38</b> - Unidade pirolítica experimental - real: (a) bomba de vácuo; (b) condensadores; (c) forno tubular e reator de pirólise; (d) módulo de controle do forno; (e) banho termostatizado. ....	84
<b>Figura 39</b> - Efeito da temperatura: (a) 400 °C, (b) 500 °C e (c) 600 °C.....	86
<b>Figura 40</b> - Efeito da taxa de aquecimento: (a) 10 °C/min, (b) 20 °C/min e (c) 30 °C/min. ....	87
<b>Figura 41</b> - Efeito do vácuo: (a) 0 KPa, (b) 10 KPa e (c) 20 KPa.....	88
<b>Figura 42</b> - Médias e intervalos de confiança dos fatores. ....	89
<b>Figura 43</b> - Amostra de areia contaminada com petróleo (à esquerda) e amostra de areia após o processo de pirólise no valor crítico (à direita). ....	91
<b>Figura 44</b> - Gráfico de Pareto. ....	93
<b>Figura 45</b> - Gráfico Normal: Remoção de óleo. ....	94

<b>Figura 46</b> - Concordância entre pontos experimentais e preditos. ....	95
<b>Figura 47</b> - Resumo gráfico da análise descritiva dos dados de remoção de óleo...	97
<b>Figura 48</b> - Resumo gráfico da análise descritiva categórica (fator vácuo). ....	100
<b>Figura 49</b> - As amostras de areia, (a) antes da pirólise e as obtidas do planejamento nos níveis: (b) inferior, (c) central e (d) superior.....	101

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Principais países produtores de petróleo.....	6
<b>Tabela 2</b> - Diretrizes para a qualidade dos sedimentos na Austrália e Nova Zelândia. .....	25
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros dos diferentes tipos de pirólise. ....	38
<b>Tabela 4</b> - Alguns estudos que utilizaram pirólise de materiais à base de óleo. ....	39
<b>Tabela 5</b> - Critérios de busca de patentes no ORBIT. ....	41
<b>Tabela 6</b> - Critérios de busca de patentes no SCOPUS. ....	42
<b>Tabela 7</b> - Critérios de busca de artigos no INPI. ....	43
<b>Tabela 8</b> - Condições utilizadas na análise cromatográfica. ....	60
<b>Tabela 9</b> - Identificação de fatores utilizados no planejamento experimental. ....	64
<b>Tabela 10</b> - Análises imediatas das areias. ....	67
<b>Tabela 11</b> - Matéria Orgânica das amostras das areias. ....	73
<b>Tabela 12</b> - Mortalidade de <i>Artemia</i> sp. em diferentes proporções dos lixiviados. ...	77
<b>Tabela 13</b> - Conexões dos condensadores e da tubulação do circuito de fluido frio.	83
<b>Tabela 14</b> - Matriz do delineamento 3 <sup>3</sup> . ....	85
<b>Tabela 15</b> - Valor crítico. ....	90
<b>Tabela 16</b> - Efeito do planejamento de experimentos para a remoção de óleo. ....	92
<b>Tabela 17</b> - Correlação dos efeitos. ....	96
<b>Tabela 18</b> - Teste de homogeneidade das variâncias. ....	98
<b>Tabela 19</b> - Resumo da análise descritiva dos dados de remoção de óleo. ....	98
<b>Tabela 20</b> - Parâmetros dos Testes de Significância. ....	99
<b>Tabela 21</b> - Comparações múltiplas p e z (fator vácuo).....	99

## NOMENCLATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMP	Áreas Marinhas Protegidas
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ANSI	Instituto Nacional de Padronização Americano
ASME	Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
AWS	Sociedade Americana de Soldagem
BETXs	Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos
CCA-IMO	Comissão Coordenadora para Assuntos da Organização Marítima Internacional
C <sub>inicial</sub>	Concentração inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
CPI do Óleo	Comissão Parlamentar de Inquérito do Óleo
C <sub>residual</sub>	Concentração residual
CTRs	Centrais de Tratamento de Resíduos
DP	Desvio Padrão
DrTGA	Análise Termogravimétrica Derivada
E&P	Exploração e Produção
EPIs	Equipamentos de Proteção Individual
ERPBOMI	Escritório da Representação Permanente do Brasil junto à Organização Marítima Internacional
FTIR	Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier
GAA	Grupo de Acompanhamento de Avaliação
GC/qMS	Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas Quadrupolar
GGE	Gases do Efeito Estufa
GTs	Grupos de Trabalho
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IBAMA	Instituto do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDEMA	Instituto de Defesa do Meio Ambiente
IMA	Instituto do Meio Ambiente
ISQG	Orientação Provisória Sobre a Qualidade dos Sedimentos
ITOPF	Federação Internacional de Armadores de Petroleiros para Controle da Poluição
MARPOL	Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios
MB	Marinha do Brasil
$M_{final}$	Massa final
MIG	Gás Inerte Metal
$M_{inicial}$	Massa inicial
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MO	Matéria Orgânica
MPF	Ministério Público Federal
$M_{seca}$	Massa seca
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
OILPOL	Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição do Mar por Óleo
OMI	Organização Marítima Internacional
ONU	Organização das Nações Unidas
OPRC	Preparação, Resposta e Cooperação em Matéria de Poluição por Óleo
PCI	Poder Calorífico Inferior
PIB	Produto Interno Bruto
PN	Pressão Nominal
PNC	Plano Nacional de Contingência
PNGC	Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro
PNMA	Política Nacional do Meio Ambiente
PNRM	Política Nacional para os Recursos do Mar
PVC	Policloreto de Vinila
RPBOMI	Representação Permanente do Brasil junto à Organização Marítima Internacional

SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SOPEP	Plano de Emergência para Prevenção da Poluição por Óleo
TGA	Análise Termogravimétrica
WN	Flange de pescoço

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>4</b>
2.1 Cadeia produtiva do petróleo .....	5
2.2 Composição química do petróleo .....	7
2.3 Derramamento de petróleo .....	10
2.4 Ambientes costeiros e impactos ambientais .....	15
2.5 Legislação internacional .....	22
2.6 Legislação brasileira e fiscalização.....	25
2.7 Mitigação dos impactos ambientais .....	33
2.8 Tecnologia de Pirólise.....	37
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>51</b>
3.1 Objetivo Geral .....	52
3.2 Objetivos específicos .....	52
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>53</b>
4.1 Caracterização da areia .....	54
4.1.1 Análises termogravimétricas (TGA e DrTGA) .....	56
4.1.2 Análises imediatas .....	57
4.1.2.1 Teor de umidade .....	57
4.1.2.2 Teor de cinzas .....	58
4.1.2.3 Teor de materiais voláteis .....	58
4.1.2.4 Teor de carbono fixo .....	59
4.1.3 Distribuição granulométrica .....	59
4.1.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	59
4.1.5 Cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG/qMS) .....	60
4.1.6 Matéria orgânica .....	60
4.1.7 Microscopia óptica .....	61
4.1.8 Toxicidade .....	61
4.2 Unidade pirolítica experimental.....	62
4.3 Avaliação do Processo .....	63
4.3.1 Cálculo da Remoção de Óleo (%) .....	63
4.3.2 Planejamento experimental .....	64

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>
5.1 Caracterização da areia .....	66
5.1.1 Análises termogravimétricas (TGA e DrTGA) .....	66
5.1.2 Análises imediatas .....	67
5.1.3 Distribuição granulométrica .....	69
5.1.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) .....	70
5.1.5 Cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG/qMS) .....	71
5.1.6 Matéria orgânica .....	73
5.1.7 Microscopia óptica .....	74
5.1.8 Toxicidade .....	76
5.2 Unidade pirolítica experimental.....	77
5.3 Avaliação do processo.....	85
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>102</b>
<b>7. PERSPECTIVAS .....</b>	<b>105</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>128</b>

## **1. INTRODUÇÃO**

---

### **CAPÍTULO I**

## **1 INTRODUÇÃO**

Com o aumento da busca do petróleo no mar, a costa tem sido alvo de acidentes envolvendo derramamentos de óleo, oriundos da cadeia de Exploração e Produção (E&P), principalmente, os decorrentes de plataformas marítimas e da logística naval. Apesar da importância econômica desta fonte energética, este âmbito de extrativismo traz consigo a possibilidade de propagação de contaminantes, transformando-a em um abrangente infortúnio à natureza (ADAMS; MUELLER-HIRTH, 2021).

No mais recente episódio ambiental brasileiro envolvendo derramamento de petróleo, mais de 5 mil toneladas de material contaminado com óleo foram retiradas das praias, sendo cerca de 800 localidades afetadas, alcançando a faixa litorânea de 4.334 km em 11 estados do Nordeste e Sudeste, em 120 municípios. Nas áreas afetadas aconteceu uma mobilização da sociedade, comunidade científica, forças armadas e demais órgãos pertencentes à União, principalmente, das áreas de fiscalização e de controle ambiental, afora setores da iniciativa privada e organizações não-governamentais sensíveis ao acontecimento (IBAMA, 2019a; PENA et al., 2020).

A contaminação dos ecossistemas, por petróleo, gera impactos ambientais sérios e persistentes, além de serem difíceis de remediação. Dentre os principais impactos gerados estão a contaminação das águas marinhas e lagunares, solo, fauna e flora, muitas vezes resultando em mortandade. Também, há prejuízo ao homem, devido à toxicidade do material, o que modifica economias locais que dependem do mar e lagunas como os pescadores, marisqueiras, profissionais de desporto aquático e o turismo (O ESTADO DE SÃO PAULO, 2019; OLISAH; ADAMS; RUBIDGE, 2021).

O estudo da mitigação desses impactos tem sido bastante investigado pela ciência e, compreender o ambiente afetado é vital para a avaliação da melhor forma de remediação. Assim, uma forma de atenuar os impactos é o estudo da aplicação de tecnologias, já consolidadas, para o tratamento do material contaminado com petróleo, fato que tem sido intensificado em função do crescimento da preocupação pública com relação à saúde e aos efeitos ambientais (NUKAPOTHULA et al., 2021).

*Capítulo 1 – Introdução*

Dentre os tratamentos, a utilização da pirólise, como forma de remediação em ambientes costeiros contaminados com petróleo, é uma alternativa viável para despoluição da areia das praias. Ainda mais, potencializado pela destinação de parte do material contaminado recolhido do derramamento (2019), no litoral brasileiro. O qual está acondicionado em Centrais de Tratamento de Resíduos (CTRs), onde a disposição em aterros controlados é a destinação temporária (LI et al., 2021a; LIU et al., 2021; MARINHA DO BRASIL, 2020a).

Na expectativa de motivar a transformação deste passivo ambiental, em um produto capaz de mitigar os impactos ao meio ambiente, a presente pesquisa apresenta uma solução inédita (verificada através de um trabalho de prospecção tecnológica) e tecnicamente viável à separação do petróleo da areia contaminada. Foi utilizada a areia contaminada com petróleo coletada no litoral alagoano, oriunda do derramamento que atingiu o nordeste e sudeste brasileiro em 2019. Realizou-se a caracterização físico-química do material, e posteriormente foi aplicada a tecnologia de pirólise, sendo esta ajustada à operação, buscando uma maior eficácia dos parâmetros energéticos e ambientais. Como resultado, obteve-se um procedimento capaz de transformar um resíduo em material com valor agregado, com um viés ambiental (verificado através do teste de toxicidade aguda – *Artemia* sp.).

Nos próximos capítulos serão abordados: o Referencial Teórico (Capítulo II), o qual versa sobre as expectativas e justificativas à aplicação da tecnologia de pirólise; os Objetivos (Capítulo III), elencando de modo generalista e com especificidade o norte desta pesquisa; os Materiais e Métodos (Capítulo IV), pontuando de forma cirúrgica os elementos que balizaram o emprego da tecnologia; os Resultados e Discussões (Capítulo V), trazendo consigo a apresentação das evidências científicas; as Considerações Finais (Capítulo VI), que culminaram em apontamentos extraídos das discussões técnicas abordadas ao longo do conteúdo; as sugestões para trabalhos futuros, Perspectivas (Capítulo VII), visando a perpetuação e melhoramentos dos estudos; as Referências, contendo o arcabouço técnico-literário empregado e o Apêndice A, expondo a operacionalização da Unidade Pirolítica Experimental engendrada.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

---

### **CAPÍTULO II**

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

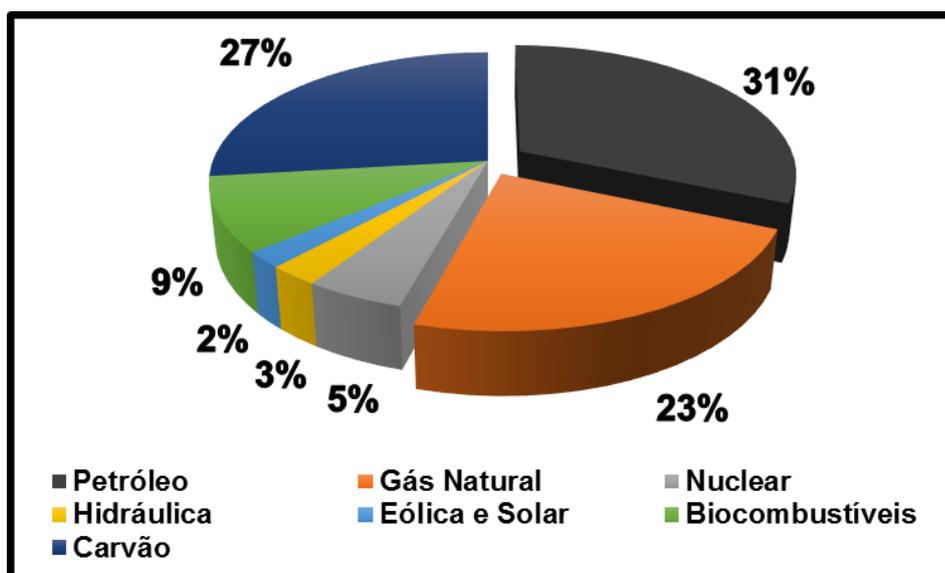
A seção a seguir versa sobre conteúdos que remetem às expectativas e justificativas dos estudos envolvendo a aplicação da tecnologia de pirólise. Discorre ainda, acerca dos protagonistas à execução de um processo capaz de mitigar os impactos ambientais, decorrentes do derramamento de petróleo na costa brasileira.

### **2.1 Cadeia produtiva do petróleo**

O desenvolvimento da indústria do petróleo, acelerado pela demanda populacional global, corrobora a superação de desafios, cada vez mais complexos, ligados à cadeia produtiva. Dentre eles, a manutenção da integridade das operações de exploração e de produção de petróleo, para garantir o abastecimento do mercado consumidor (OSSAI et al., 2020).

A composição da matriz energética mundial, Figura 1, expõe o nível de dependência de fontes, intimamente associadas às atividades que resultam na disposição de hidrocarbonetos às incumbências antrópicas (ABRAHAM-DUKUMA, 2021).

**Figura 1 - Matriz energética mundial.**



Fonte: Adaptado de IEA (2020).

A parcela dedicada a utilização de petróleo, 31 %, constitui a maior porção individual, dentre as fontes que compõem a matriz energética mundial. Além disso, ao agregar o quantitativo de gás natural, 23 %, demandado pela população, percebe-se uma representatividade superior a metade das opções calóricas disponíveis (EPE, 2021).

Para atender o fomento global por hidrocarbonetos, nações disputam de maneira hercúlea a apresentação de reservas e de tecnologias capazes de atender as expectativas dos investimentos do setor, resultando em uma corrida pelo acúmulo de riquezas, figurada pela capacidade de exploração e de produção de petróleo (MOHAMMED et al., 2020; ROSS, 2019). Ao tempo, segundo British Petroleum (2020), o Brasil obteve uma posição de destaque como país produtor, despontando na lista dos dez maiores do mundo, Tabela 1.

**Tabela 1** - Principais países produtores de petróleo.

<b>Posição</b>	<b>País Produtor</b>	<b>Milhares de barris/dia</b>
1º	Estados Unidos	17045
2º	Arábia Saudita	11832
3º	Rússia	11540
4º	Canadá	5651
5º	Iraque	4779
6º	Emirados Árabes	3998
7º	China	3836
8º	Irã	3535
9º	Kuwait	2996
10º	Brasil	2877

Fonte: Adaptado de British Petroleum (2020).

O escalonamento das potências produtoras de petróleo, além de uma posição sugestiva ao desempenho da economia, também remete ao viés ambiental. O qual opera concatenadamente, ao desenvolvimento da exploração dos respectivos campos produtores (CHANG et al., 2020; GRAHAM; OVADIA, 2019).

Conhecer a cadeia produtiva da indústria do petróleo é essencial para prevenir e conter eventuais perdas de petróleo para o meio ambiente, objetivando a obtenção

de processos mais seguros e evoluídos, na premissa da sustentabilidade. Esse fenômeno desperta o interesse científico, a fim de desenvolver técnicas de acautelamento e de remediação adequadas, acessíveis e ecologicamente corretas para restauração e recuperação dos ambientes afetados (DHAKA; CHATTOPADHYAY, 2021; SALISU et al., 2019).

## **2.2 Composição química do petróleo**

O petróleo bruto tem uma composição elementar de 83 a 87 % de carbono, 10 a 14 % de hidrogênio, 0,1 a 2 % de nitrogênio, 0,05 a 6 % de enxofre, 0,05 a 1,5 % de oxigênio e menos de 1 % de outros elementos, incluindo metais, Figura 2. A depender da localização, idade do campo e profundidade do poço, a composição do petróleo pode variar. Em termos gerais, o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, em maior fração, contendo também compostos de nitrogênio, oxigênio, enxofre, além de constituintes metálicos (GAB-ALLAH et al., 2019; SPEIGHT, 2014).

**Figura 2** - Composição do petróleo.



Fonte: Autor (2021).

Ademais, a composição molecular do petróleo pode ser descrita em termos de três classes de compostos: saturados, aromáticos e compostos contendo heteroátomos (enxofre, oxigênio ou nitrogênio). Dentro de cada classe, existem vários compostos relacionados, por exemplo: constituintes saturados incluem alcanos normais, alcanos ramificados e cicloalcanos (parafinas, isoparafinas e naftenos); constituintes alcenos (olefinas) são menos encontrados; constituintes monoaromáticos variam de benzeno a múltiplos análogos de anéis fundidos (naftaleno, fenantreno, entre outros); os constituintes tiol (mercaptano) contêm enxofre, assim como os tioéteres e tiofenos; e os constituintes que contêm nitrogênio e oxigênio, tais como piridinas, pirróis, fenóis, ácidos carboxílicos, amidas e éteres. A distribuição e as características dessas funções orgânicas são responsáveis pelas variedades de óleos brutos (OVALLES; MOIR, 2018; SPEIGHT, 2020). Na Figura 3, foi descrito alguns tipos de hidrocarbonetos e heteroátomos de compostos presentes no petróleo, alocando-os as suas respectivas classes químicas.

**Figura 3** - Tipos de hidrocarbonetos e heteroátomos presentes no petróleo.

Classes	Tipos de compostos
Hidrocarbonetos saturados	<i>n</i> -parafinas <i>iso</i> -parafinas e outras parafinas ramificadas Cicloparafinas (naftenos) Cicloparafinas condensadas (esteranos e hopanos) Cadeias laterais de alquil em sistemas de anéis
Hidrocarbonetos insaturados	Olefinas não oriundas do petróleo; presente em produtos de reações térmicas
Hidrocarbonetos aromáticos	Sistemas de benzeno Sistemas aromáticos condensados Sistemas cicloalquil aromáticos condensados Cadeias laterais de alquil em sistemas de anéis
Sistemas heteroatômicos saturados	Sulfetos de alquila Sulfetos de cicloalquil
Sistemas heteroatômicos aromáticos	Furanos Tiofenos Pirroles Piridinas Sistemas heteroatômicos mistos Sistemas anfóteros

Fonte: Adaptado de Speight (2014).

A variedade de compostos orgânicos e de metais, presentes no petróleo, pode ser intempestiva aos organismos vivos, uma vez que seus efeitos a longo prazo, no ambiente, não são totalmente documentados e compreendidos. Por exemplo, os compostos orgânicos voláteis (COVs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), ambos altamente tóxicos e cancerígenos. Os COVs evaporam com relativa rapidez, mas os hidrocarbonetos se mantêm íntegros por muito tempo. Outrossim, existem relatos que metais e hidrocarbonetos são muito tóxicos para o ecossistema e que espécies aquáticas expostas, podem apresentarem problemas relacionados à fertilidade e má formação congênita (EVANS et al., 2017; HUBA; HUBA; GARDINALI, 2016; MALAKAR et al., 2017).

Mariano (2005) e King (2021) reverberam que os vários compostos orgânicos e metais, presentes no petróleo, podem ocasionar prejuízos relacionados à recreação, desvalorização da região, degradação da paisagem e intoxicação de organismos aquáticos, tais como moluscos, crustáceos, oligoquetos, algas e peixes. Fato, que reduz o número de espécies anteriormente presentes, e conseqüentemente, afeta a manutenção da cadeia dos ecossistemas.

É comum a presença de Ni, V e S em óleos brutos a níveis altos, como também elementos como Fe, Zn, Cr, Mn, Co, Cu, Cd, Si, As, Hg e Pb. Também é possível encontrar nas águas contaminadas com óleo Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, e ânions como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ . A salinidade, geralmente, está associada à alta quantidade de sódio e cloreto dissolvidos, nas águas marítimas, e em menor grau ao cálcio, magnésio e potássio (JIMÉNEZ et al., 2018; PRASAD; KAKATI; SANGWAI, 2020).

Os contaminantes, ecossistêmicos de derramamento de petróleo, caracterizam grande maioria dos compostos orgânicos e subprodutos classificados como poluentes ambientais prioritários, por permanecem longos períodos no ambiente e não sofrerem degradação facilmente. Conhecer os compostos presentes no petróleo, norteiam ações e delineamentos a serem efetivados na execução de processos de prevenção, mitigação e remediação de impactos ambientais (AREKHI et al., 2021; BALSEIRO-ROMERO; MONTERROSO; CASARES, 2018; LI; SHEN; JIANG, 2019).

O óleo que atingiu a costa do Brasil em 2019, aparentemente alcatrão, tinha aspecto sólido e mais denso que a água do mar. Porém, a constatação da presença de hidrocarbonetos alifáticos leves, nas amostras de óleo coletadas nas praias, além

da ausência de complexos biomarcadores da mistura, indicaram que os processos de intemperismo (evaporação, dissolução, emulsificação, biodegradação e fotooxidação) exerceram mínima influência sobre a degradação, ao longo do transporte para o litoral. Este fenômeno ocorreu, provavelmente, devido a uma combinação da precipitação de cera causada pela perda dos solventes e a turbulência no mar, resultando no aumento da densidade do óleo e o aspecto sólido. Revelando assim, uma toxicidade potencial ao meio ambiente, uma vez que, a natureza apresenta uma difícil biodegradação (LOURENÇO et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2021).

### **2.3 Derramamento de petróleo**

O conceito de desenvolvimento de campo submarino de petróleo, Figura 4, foi sugerido no início 1970, através da localização da cabeça do poço e equipamentos de produção no leito do mar. A aplicação de diversos recursos tecnológicos à expansão deste ambiente, vem propiciando inúmeras conquistas aos desafios de exploração e produção, principalmente em águas profundas. Além disso, o modal marítimo para transporte de petróleo e derivados é largamente empregado, à logística de distribuição mundial (AIRD, 2019; BAI; BAI, 2010).

**Figura 4** - Campo submarino de exploração de petróleo.

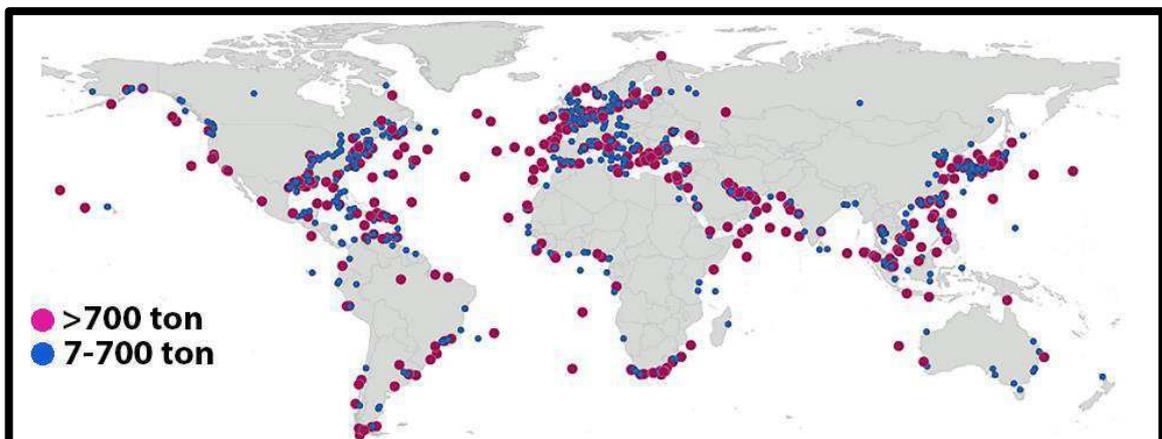


Fonte: OilStates Industries (2020).

O aumento da produção de petróleo, fez com que questões ambientais sobre acidentes fossem cada vez mais discutidas. Os riscos associados a produção e a poluição do petróleo são cada vez mais objetos de estudos em todo o mundo. Entre eles, os derramamentos de óleo, os quais podem ocorrer durante a exploração, produção e transporte de petróleo, podendo ter um impacto desastroso no meio ambiente (ADAMU; TANSEY; OGUTU, 2016; BESSER; HAMED, 2019; G et al., 2019; HAN; NAMBI; PRABHAKAR CLEMENT, 2018; LU et al., 2020).

Entre 1970 e 2020, 50 % dos grandes derramamentos de óleo no mar ocorreram em águas abertas, Figura 5. Colisões e aterramentos compõem 58 % das causas desses derramamentos. Outrossim, mais de 70 % das principais causas de poluição por navios são oriundas de derramamento de petróleo e seus derivados. Fato que evidencia a importância do monitoramento desta atividade e a aplicação de políticas de efetivas reduções dos impactos ambientais (IMO, 2021; ITOF, 2021).

**Figura 5** - Grandes derramamentos de petróleo (>7 ton) de 1970 a 2020.



Fonte: Adaptado de ITOF (2021).

No Brasil, registros mostram um acidente envolvendo a colisão entre o Navio Marina com um píer em 1985 causou o vazamento de 2500 m<sup>3</sup> de óleo em que o aparecimento de manchas se estendeu entre Ubatuba e o Canal de São Sebastião no estado de São Paulo (TREVIZANI et al., 2014). Dez anos depois, o navio mercante Canopus teve cerca de 200 m<sup>3</sup> de óleo vazados próximo ao porto de Natal no estado de Rio Grande do Norte causado pela colisão em arrecifes (FRANCISCO, 1995). Outro acidente que provocou derramamento de óleo, que merece destaque, foi a

explosão seguida do incêndio do navio Golden Miller, durante as operações de carregamento no Porto de Aratu, no estado da Bahia (G1, 2013; INEMA, 2013).

No território alagoano, houve um acidente em um poço petrolífero localizado no ambiente marinho. De proporções mínimas, durante a intervenção no poço 4-ALS-39, o qual localiza-se na região continental da Bacia Sergipe-Alagoas, especificamente no Campo de Paru, situado a 17 quilômetros da costa sudoeste do Estado. O porto da capital alagoana, também já foi alvo de acidentes envolvendo o derramamento de óleo no mar, a exemplo os ocorridos nos anos de 2008 - Figura 6 - e 2013 (ANP, 2020; IMA, 2013; SOARES et al., 2020).

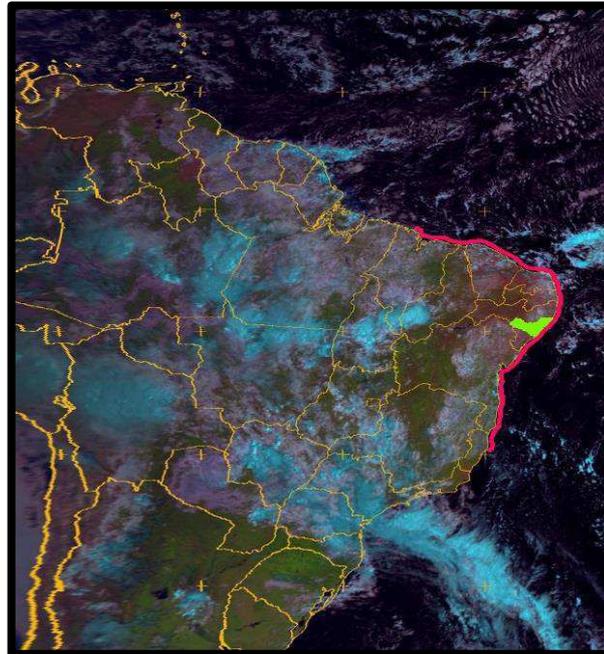
**Figura 6** - Vazamento de óleo no porto de Maceió-AL.



Fonte: IMA (2008).

Apesar de todo o histórico brasileiro envolvendo efusão de óleo no mar, nada se compara, ao desastre ambiental brasileiro ocorrido em 2019, com origem ainda desconhecida, envolvendo derramamento de petróleo. Mais de 5 mil toneladas de resíduo oleoso foram retiradas das praias, sendo cerca de 1009 localidades afetadas ao longo do litoral brasileiro, Figura 7. Inicialmente as manchas de petróleo foram avistadas no estado da Paraíba, no entanto, além do litoral nordestino, houve o aparecimento de contaminações no sudeste brasileiro, obtendo uma extensão de 4000 km de costa e atingindo zonas sensíveis de mangues e corais (BRAGA et al., 2021; IBAMA, 2020).

**Figura 7** - No destaque, em vermelho, a costa afetada pelo derramamento de petróleo de 2019 e, em verde, o Estado onde foram coletadas as amostras de areia das praias para o presente estudo.



Fonte: Adaptado de IBAMA (2019b); LAPIS (2021).

Ao chegar na costa, manchas de óleo cobriram rapidamente extensas áreas de praias arenosas e recifes de coral com uma espessa camada de óleo. Este desastre afetou mais de 55 áreas marinhas protegidas e ecossistemas ameaçados, como manguezais, corais, recifes, estuários, praias de areia e leitos de rodólitos (MAGRIS; GIARRIZZO, 2020; NEUPARTH et al., 2012; SOARES et al., 2020).

No início do aparecimento das manchas de óleo, Figura 8, houve uma ausência de ações coordenadas do Governo, assim, membros da sociedade civil, comovidos pela situação, coletaram mais de 1000 toneladas de óleo das praias e manguezais, muitas vezes com equipamentos de segurança inadequados e, portanto, expondo-se a possíveis danos à saúde. Em ressalva, cabe destacar algumas expressivas representações do Estado, as quais estiveram presente durante toda a dimensão do fato, as universidades e instituições de pesquisa, ajudando na elucidação, proteção e acompanhamento desta tragédia. Na cadência, adentraram os destacamentos reativos realizados pelo Poder Público, aos órgãos de fiscalização e controle ambiental, além da utilização das Forças Armadas, com papéis fundamentais de atuação, para este tipo de ocorrência (MAGALHÃES et al., 2021; SOARES et al., 2020).

**Figura 8** - Manchas de óleo sobre a areia da praia.



Fonte: IMA (2019).

Couberam destacamentos do Grupo de Acompanhamento de Avaliação (GAA), formado pela Marinha do Brasil, Agência Nacional do Petróleo (ANP) e Instituto do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA), como a coordenação científica dos Grupos de Trabalho (GTs), criados com a mobilização de mais de 40 universidades e instituições de pesquisa. Os quais convergiram na busca por monitoramento, mitigação e remediação dos impactos ambientais, oriundos do derramamento de petróleo na costa brasileira. Deve ser corroborada a participação de órgãos estaduais e municipais, autarquias, Polícia Federal, instituições privadas, organizações não-governamentais e principalmente, da sociedade, que não mediram esforços à labuta de enfrentamento da poluição nos ambientes costeiros, neste episódio inédito no País, por sua dimensão e ação duradoura (MARINHA DO BRASIL, 2019; WWF-BRASIL, 2019).

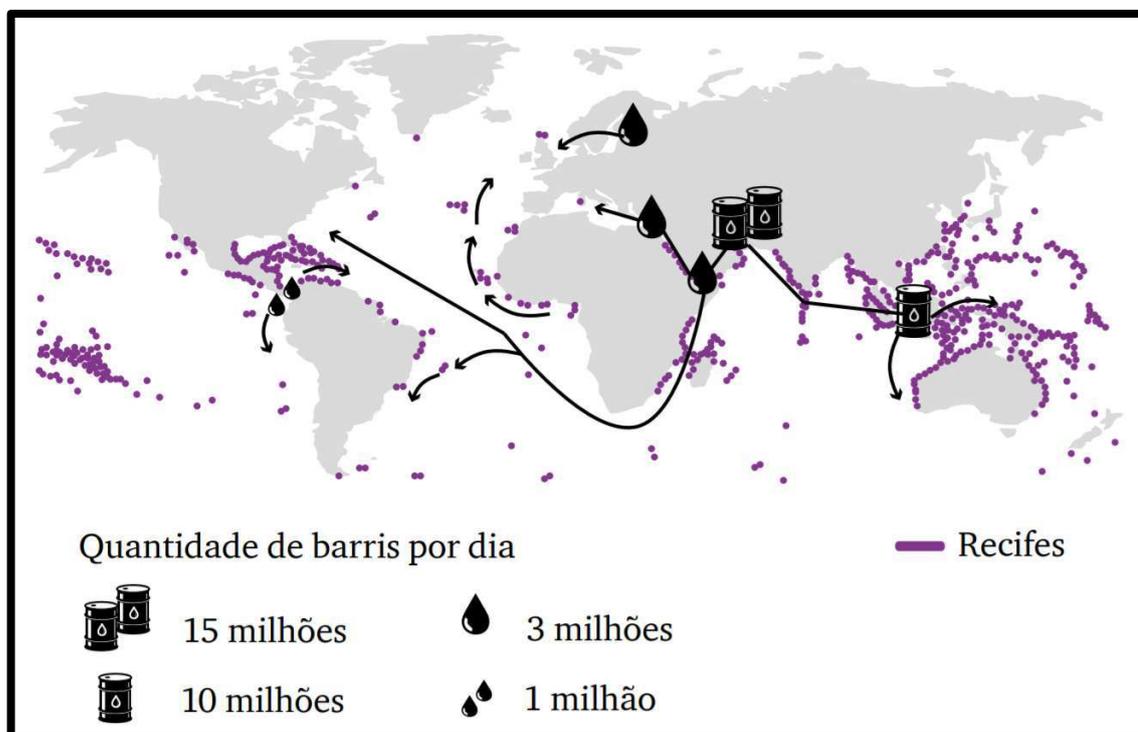
A veiculação deste crime ambiental (episódio do derramamento de petróleo de 2019) foi fundamental à busca e difusão de informações, as quais cooperaram com o conhecimento e mobilização de indivíduos afetados e partícipes, direta ou indiretamente. A revelação internacional, deste fato, também trouxe monções de cobrança de enfrentamento deste impacto, através da construção e execução de políticas públicas, à manutenção de acordos internacionais firmados e principalmente, da integridade da Amazônia Azul (BBC, 2019; LEMOS et al., 2021).

## 2.4 Ambientes costeiros e impactos ambientais

Devido à importância da navegação no transporte do petróleo e a exploração marítima das reservas, as áreas costeiras são especialmente vulneráveis, por causa da fragilidade de seus ecossistemas. Acidentes envolvendo o transporte marítimo constituem o exemplo mais notório de poluição causada pelo petróleo. Conseqüentemente, o derramamento de petróleo pode apresentar caráter ecológico, social e/ou econômico (FERNÁNDEZ-MACHO, 2016; O ESTADO DE SÃO PAULO, 2019; PENA et al., 2020).

Os recifes de coral são bastante afetados com os derramamentos de óleo e correm um grande risco, visto que as principais rotas de transportes de petróleo os circundam. Na Figura 9, foi revelada a localização dos recifes de coral no mundo e as rotas de transporte de petróleo, as setas simbolizam as direções mais usuais do transporte de petróleo e as gotas e barris representam o volume de transporte de petróleo em locais específicos (SANTOS et al., 2016; SPIRO; STIGLIANI, 2009).

Figura 9 - Principais rotas de transporte de petróleo sobre os corais.



Fonte: Santos (2016).

O Brasil possui uma extensa área marítima, Lei Nº 8.617/93, com importância inquestionável por ser a principal via de transporte do comércio exterior do País, por sua diversidade de recursos naturais como a pesca, a biodiversidade marinha, por suas reservas de petróleo e gás e outros recursos minerais, além de sua influência sobre o clima brasileiro. Em virtude de possuir uma área equivalente a 67 % do seu território terrestre, com dimensão e biodiversidade semelhantes ao da Amazônia Verde, convencionou-se chamá-la de Amazônia Azul, Figura 10 (MARINHA DO BRASIL, 2021a).

**Figura 10** - Em destaque, na área hachurada, a Amazônia Azul.



Fonte: Marinha do Brasil (2015).

De acordo com o Decreto Nº 5.300, de 7 de dezembro de 2004, da Presidência da República, a zona costeira compreende a interface da terra, ar, mar e seus recursos. Dessa forma, 274 municípios e a faixa do mar territorial, compõem o ambiente costeiro do Brasil. Essas zonas apresentam acidentes geográficos como dunas, planícies, deltas, lagoas, marismas e praias, em diversos ecossistemas (BRASIL, 2004; BUYNEVICH; JOL; FITZGERALD, 2009).

A linha da costa brasileira tem aproximadamente 10.806 km (IBGE, 2011), no entanto, essa medida é passível de alterações por eventos naturais ou antropogênicos (BOAK; TURNER, 2005). Os mangues e restingas cobrem grande parte do litoral do

País, sendo notória a redução da faixa de Mata Atlântica, com uma área remanescente de 12 a 16 % de cobertura original, até 2010 (RÊGO; SOARES-GOMES; DA SILVA, 2018). Prados de ervas marinhas e vegetação aquática submersa estão distribuídos por toda a costa, possuem uma rica fauna de moluscos e crustáceos, sendo pontos importantes para o fluxo de migração de aves, além de favorecerem atividades extrativistas como a pesca (COPERTINO et al., 2016).

Segundo a Ocean Conference das Nações Unidas (ONU, 2016a), cerca de 40 % da população mundial vive até 100 km do mar, fazendo da costa uma área de alta densidade demográfica. No Brasil, a população da zona costeira era de 50,7 milhões de habitantes, com renda ligada direta ou indiretamente às atividades desenvolvidas em função desse ambiente (IBGE, 2011). No entanto a migração para a costa nem sempre é acompanhada de infraestrutura, resultando em comunidades marginalizadas e sem tratamento de resíduos. No arquipélago Fernando de Noronha, por exemplo, localizado a 345 km da costa brasileira, o saneamento básico precário é evidente, visto que em 65,71 % das residências apenas, têm algum sistema de coleta de esgoto (CRISTIANO et al., 2020).

As metrópoles e capitais possuem, em sua maioria, um fluxo portuário de importância econômica, correspondente a mais de 90 % das atividades comerciais entre os países. A pesca, turismo, transporte, agricultura e a exploração de recursos naturais renováveis, ou não, são exemplos de atividades econômicas relevantes no contexto das mudanças antrópicas do ambiente costeiro (LU et al., 2018; ONU, 2016b). Segundo a Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (2018), turismo e recreação oceânicos contribuem em aproximadamente US\$ 124 bilhões com o PIB do país, fornecendo renda a 2,4 milhões de pessoas. Na União Europeia, mais de 3,2 milhões de pessoas são empregadas em algum setor do turismo costeiro ou marítimo. Dessa forma, essa atividade é uma ferramenta de desenvolvimento econômico e social (UNIÃO EUROPEIA, 2021).

Em vista das ações antropogênicas, alguns órgãos de gerenciamento de zonas costeiras, tendem a adotar medidas de desenvolvimento sustentável, estabelecendo Áreas Marinhas Protegidas (AMP). Embora visem resguardar a biodiversidade, tais medidas têm um impacto econômico significativo em comunidades pesqueiras

coexistentes com destinos turísticos. Em Fernando de Noronha, além da demarcação de AMPs, é cobrada uma taxa de preservação ambiental proporcional ao tempo de estadia (BRASIL, 1988a; CRISTIANO et al., 2020; LOPES et al., 2015, 2017; PERNAMBUCO, 2014).

O extrativismo do petróleo e gás está intimamente ligado à saúde de ambientes costeiros. No Brasil, a produção prevista pela Petrobras em abril de 2020, era de até 2,07 milhões de barris de petróleo por dia, sendo o sétimo maior produtor mundial (TRADING ECONOMICS, 2020). Esse recurso de grande relevância econômica pode representar um risco ao ecossistema marinho e costeiro, tendo em vista os derramamentos decorrentes do transporte marítimo desse insumo. Segundo estudos desenvolvidos por Galieriková e Materna (2020), o número de derramamentos decresceu de 1970-2018, sendo a maior parte desses acidentes recorrentes no Oceano Atlântico do oeste europeu.

Atividades antrópicas, como modificações costeiras, extração de recursos, lixo e poluição, atingem praias arenosas em diferentes escalas e intensidades, impactando assim a distribuição de vertebrados e espécies de invertebrados, bem como o funcionamento trófico (CABRINI et al., 2017; CARDOSO et al., 2016; SCHLACHER et al., 2016).

A areia das praias, fazendo apologia à região continental, com sua composição controlada principalmente pela litologia de origem tectônica, clima, intemperismo topográfico, transporte e ambiente deposicional, desenvolve papel fundamental à manutenção dos ecossistemas costeiros (LE PERA; CRITELLI, 1997; YILMAZ; ÜNER, 2021).

A maioria dos estudos sobre a qualidade ambiental, das areias das praias, utilizou uma única métrica para avaliar o impacto: com foco na informação biológica ou contaminação por resíduos sólidos (CARDOSO et al., 2016; COLLINS et al., 2020). No entanto, as praias estão sujeitas às diversas pressões humanas. Assim, o uso de apenas uma métrica para avaliar a qualidade do ecossistema pode não indicar os efeitos reais das ações antrópicas, e diferentes indicadores podem apoiar melhor o planejamento e monitoramento da poluição ambiental (LANE; ORTIZ-PARTIDA;

SANDOVAL-SOLIS, 2020; MCLACHLAN; DEFEO, 2017; MCVITTIE; FACCIOLI, 2020; SUCIU et al., 2017).

Nas praias brasileiras, até 29 de outubro de 2019, foram registradas manchas de óleo em nove estados, 94 municípios e 264 localidades. Foram encontrados 107 animais afetados pelo óleo, com 81 mortes. Sendo que cerca de 70 % dos animais contabilizados eram tartarugas marinhas (MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL, 2019a). Mais adiante, em fevereiro de 2020, até o encerramento da produção de boletins à população, sobre a fauna atingida pelo episódio de 2019, o saldo negativo sobre a fauna constava de 159 animais afetados e 112 animais mortos (IBAMA, 2020).

Na Figura 11, um flagrante de uma ave contaminada com petróleo, oriundo do derramamento de 2019. A qual, apesar de ser uma espécie classificada como pouco preocupante, no tocante à ameaça de extinção, é diretamente relevante no ecossistema ao qual está inserida, potencializada por ser uma espécie limícola migratória (ICMBIO, 2018; IUCN, 2021).

**Figura 11** - Batuíra semipalmata (*Charadrius semipalmatus*), espécie migratória, com óleo no bico, patas e plumagem. Praia de Feliz Deserto – AL.



Fonte: LIMA et al. (2019).

Em março de 2020, foi apresentada a perda de significância nacional do incidente (derramamento de petróleo na costa brasileira de 2019), motivando a desmobilização do Plano Nacional de Contingência (PNC). No entanto, em junho do mesmo ano, foi constatado o ressurgimento das manchas de óleo nas praias.

As quais, segundo a hipótese do GAA, decorrem do desprendimento de resíduos que se encontravam no assoalho oceânico, próximo à linha da costa, nos costões ou mesmo no sedimento arenoso de praias, em profundidade, devido às eventuais variações meteorológicas (MARINHA DO BRASIL, 2020a).

Segundo Rios et al. (2017) e Abessa et al. (2018), quando ocorrem derramamentos de óleo, além do próprio óleo cru, que é visível, outros impactos de compostos derivados do petróleo, são capazes de atingir uma extensão ainda maior, incluindo áreas não alcançadas por manchas de óleo. Persistindo por um longo prazo, causando danos aos organismos biológicos e exigindo a aplicação de técnicas de remediação cada vez mais complexas. A identificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em eventos de derramamento de óleo têm se tornado alvo de pesquisas que buscam orientar as abordagens científicas e cíveis, quanto ao alcance dos impactos gerados, sobre o solo e a água (ARAÚJO et al., 2021; HUA et al., 2018; MIRNAGHI et al., 2018; YANG et al., 2018).

De acordo com o levantamento feito pela Marinha do Brasil (2019) foram contabilizadas, aproximadamente, 5.000 toneladas de resíduos de óleo retirados das praias nordestinas, até dezembro de 2019. A contagem desse material não inclui somente óleo, mas também é composta por areia, lonas, Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) e outros materiais utilizados para a coleta. Sendo o descarte realizado pelas Secretarias de Meio Ambiente dos Estados, as quais apresentaram como destinação final adequada: a disposição em aterros industriais e a utilização de fábricas de cimento, visando o coprocessamento do material.

Estados como Sergipe, Ceará, Bahia e Rio Grande do Norte realizaram parcerias com indústrias de produção de cimento, com a finalidade de cooperação no quesito destinação adequada aos resíduos recolhidos das praias, das respectivas Unidades Federativas. No tangente, a utilização deste tipo de indústria, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)/Ministério do Meio Ambiente (MMA) N° 499, de 6 de outubro de 2020, dispõe sobre o licenciamento da atividade de coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de produção de clínquer, regulamentando, por exemplo, os limites de emissão de poluentes atmosféricos provenientes de fornos (IDEMA, 2020; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2020).

A utilização do coprocessamento, nas indústrias cimenteiras, traz ainda alguns desafios, a saber, desenvolvem limitações evidenciadas através das incorporações de cinzas ao processo produtivo, ou mesmo, segundo Nie et al. (2020), do emprego de materiais que apresentem Poder Calorífico Inferior (PCI) relativamente insuficientes, para serem classificados como combustíveis (materiais com significativo potencial energético) ou mesmo, aderentes a uma queima controlada. As emissões gasosas destas fábricas tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos científicos, como os realizados por Cano et al. (2021), acerca do potencial de lançamento de poluentes atmosféricos e o de Wang et al. (2021a), que traz estudos dos impactos ambientais decorrentes do desenvolvimento do uso de óleo e gás de xisto, na China.

Já a disposição em aterros industriais ocorre muitas vezes devido a não consolidação de tecnologias suficientes para transformar resíduos em produtos com valor agregado, o reuso. Ou ainda, oriunda da busca por soluções que não atendem a critérios robustos e vindouros de desenvolvimento econômicos e ambientais para a sociedade afetada. Realidade, a qual, é transformada com o auxílio da concepção da Engenharia Química: o fomento por processos industriais capazes de atender às demandas sociais, laborando os princípios técnicos estabelecidos pela Ciência (BRASIL, 2013b; CREMASCO, 2015; NAI et al., 2021).

Além dos impactos ecológicos, o derramamento de óleo, no Brasil em 2019, afetou gravemente as comunidades pesqueiras tradicionais, uma vez que os pescadores não tinham mais permissão para consumir ou vender moluscos, crustáceos e peixes que compõem sua dieta e economia. Além disso, desde março de 2020, a pandemia da doença por COVID-19 foi declarada (MAGALHÃES et al., 2021). Desde então, o Brasil tem sofrido devido à falta de organização na aplicação de políticas públicas, com cortes substanciais no orçamento da saúde e educação, o que dificultam as soluções para problemas como o do derramamento de óleo de 2019 (ARAÚJO et al., 2021; CÂMARA et al., 2021; LOURENÇO et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2021).

## **2.5 Legislação internacional**

Globalmente, as organizações governamentais e não governamentais dispõem de políticas de preservação ambiental, sendo a Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar, de 10 de dezembro de 1982, um marco regulatório do uso e dos recursos do oceano (BRASIL, 1990). O documento assegura a soberania do Estado Costeiro na área denominada de mar territorial (até 12 milhas náuticas da costa), incluindo o espaço aéreo, subsolo e leito, definindo direitos de navegação e passagem inocente, exploração, gerenciamento, conservação e uma área econômica exclusiva (BARBOZA et al., 2019).

Sobre a proteção do ambiente marinho a Convenção pauta:

Art. 194. As medidas adotadas de acordo com esta parte devem lidar com todas as fontes de poluição do meio marinho. Essas medidas devem incluir, entre outras, aquelas projetadas para minimizar ao máximo possível:

- a) Libertação de substâncias tóxicas, nocivas ou nocivas, especialmente as persistentes, (...)
- b) Poluição causada por navios (...)
- c) Poluição causada por instalações e dispositivos utilizados na exploração ou exploração dos recursos naturais do fundo do mar e do subsolo, (...)
- d) Poluição causada por outras instalações e dispositivos que operam no ambiente marinho, (...)

No contexto do manejo de desastres com derramamento de petróleo no oceano, a Organização Marítima Internacional (OMI), uma Agência da Organização das Nações Unidas (ONU), mantém a tutela da Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição do Mar por Óleo (OILPOL) e Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (MARPOL), adotadas a partir de 1954 e 1973, respectivamente. Já em 1990, foi adotada a Convenção Internacional sobre Preparação, Resposta e Cooperação em Matéria de Poluição por Óleo, a OPRC (IMO, 2018).

Esta última, segundo Singhota (1995), sugere uma abordagem proativa de cooperação entre Estados e indústrias em situações de derramamento, como previsto no artigo 6º. Dessa forma, cada estado ou sub-região deve possuir um plano de contingência e monitoramento além de compartilhar dados e informações relevantes à OMI (OMI, 1995).

Art. 6º(...)

(2) (...) Cada Parte (...) seja individualmente ou através de (...) cooperação com as indústrias de petróleo e navegação, autoridades portuárias e outras entidades relevantes, deve estabelecer:

(a) Um nível mínimo de equipamento de combate a derramamentos de óleo preposicionado (...)

(b) Um programa de exercícios para organizações de resposta à poluição por óleo e treinamento do pessoal relevante;

(c) Planos detalhados e recursos de comunicação para responder a um incidente de poluição por óleo. Tais recursos devem ser continuamente acessíveis; (...)

Ao tratar de normativas rogando a prevenção de poluição no mar, cabe mencionar a Convenção Internacional para Prevenção de Poluição no Mar por Petróleo (OILPOL), quando em 1954 tornou-se um marco no combate a disseminação da poluição oceânica. Onde àquele período, as principais causas de poluição por navios eram as operações rotineiras, com petróleo, em navios-tanque (PÉREZ; GONZÁLEZ; JIMÉNEZ, 2017; TAN, 2006).

A Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (MARPOL), derivada da Organização Marítima Internacional (OMI), tem por propósito o estabelecimento de regras para a completa eliminação da poluição intencional do meio ambiente por óleo e outras substâncias danosas oriundas de navios, bem como a minimização da descarga acidental daquelas substâncias no ar e no meio ambiente marinho. A Convenção MARPOL, adotada em 1973, foi posteriormente emendada pelo Protocolo de 1978, passando a ser conhecida como MARPOL 73/78. Mais adiante, foi também adotado o Protocolo de 1997, que acrescentou um Anexo VI à Convenção (ASLAN; PINTO; DE OLIVEIRA, 2018; MARINHA DO BRASIL, 2021b).

A MARPOL é um importante instrumento internacional de prevenção e mitigação da poluição por resíduos no oceano, pois foram criadas regras e protocolos que ajudaram a diminuir consideravelmente a poluição, principalmente a poluição por derramamento de óleo de forma acidental ou intencional, instruindo a elaboração de relatórios quanto a vazamentos que ocorram, quanto também à comunicação ao Estado Costeiro mais próximo da situação, que navios devem possuir tanques para armazenamento de resíduos de óleo, da transferência de óleo em alto mar, das vistorias necessárias para a certificação das embarcações para o transporte, um livro de registro sobre carga e descarga nas embarcações e outros (ANIMAH et al., 2018).

Como exemplos de medidas de combate aos eventos de derramamento de óleo, foram obtidos do trabalho convergente com outras entidades, como a ITOFF (Federação Internacional de Armadores de Petroleiros para Controle da Poluição), a exigência de alterações nos projetos dos navios petroleiros, inserção de cascos duplos ou intermediários e a implementação do SOPEP (Plano de Emergência para Prevenção da Poluição por Óleo), que consiste em procedimentos e descrições de ações a serem tomadas, pelo comandante e os oficiais a bordo do navio, em caso de incidente de poluição por óleo, estiver ocorrido ou prestes a acontecer (YAU et al., 2017).

Em 1992, foi aprovada a Convenção Internacional sobre Responsabilidade Civil por Danos Causados por Óleo e a Convenção Internacional para o Estabelecimento de um Fundo Internacional para Compensação por Danos Gerados por Poluição Causada por Óleo, decorrentes da Convenção Internacional sobre Responsabilidade Civil em Danos Causados por Poluição por Óleo, em 1969 (CLC/69). Onde procurou fixar as regras que deveriam valer internacionalmente, sobre a responsabilidade do proprietário do navio, sobre a constituição de fundo relativo à sua responsabilidade, sobre apresentação de reclamações e compensação correlatas a derramamento de óleos oriundos de navios (ANTAQ, 2016; MARINHA DO BRASIL, 1992).

Advém, na sequência, outras diretrizes, como as aplicáveis à qualidade da água doce e marinha da Austrália e Nova Zelândia, adotadas para o gerenciamento dos recursos hídricos desses países, as quais definem uma série de protocolos para o monitoramento da qualidade das águas em diferentes estados de conservação e

uso (ANZECC & ARMCANZ, 2000). Um importante parâmetro é a quantidade de contaminantes no sedimento dos ambientes costeiros, como metais e metaloides, devido às geoacumulação e bioacumulação (LIN et al., 2021; MENDOZA-CARRANZA et al., 2016). Para tais poluentes, a Orientação Provisória Sobre a Qualidade dos Sedimentos (ISQG), define na Tabela 2:

**Tabela 2** - Diretrizes para a qualidade dos sedimentos na Austrália e Nova Zelândia.

<b>Contaminante</b>	<b>ISQG (mg/kg)</b>
Ag	1 a 3,7
As	20 a 70
Cd	1,5 a 10
Cr	80 a 370
Cu	65 a 270
Hg	0,15 a 1
Ni	21 a 52
Pb	50 a 220
Sb	2 a 25
Zn	200 a 410

Fonte: ANZECC & ARMCANZ (2000).

## **2.6 Legislação brasileira e fiscalização**

Conceitua-se acidente ambiental como evento não previsível, capaz, direta ou indiretamente, causar danos ao meio ambiente ou a saúde humana, como vazamento ou lançamento inadequado de substâncias (gases, líquidos ou sólidos) para a atmosfera, solo ou corpos d'água, incêndios florestais ou em instalações industriais. Em vista do impacto de produtos químicos, nas populações de animais marinhos e costeiros, há a necessidade de cada vez mais estudos envolvendo a ecologia e a população envolvida (BRITISH PETROLEUM, 2011; ISLAM; JØRGENSEN, 2018).

Com a criação da Constituição Federal de 1988, aconteceu a complementação do Direito Ambiental, trazendo diversos aspectos importantes, principalmente através do Art. 225, que possui o seguinte enunciado (AMADO, 2015):

*Capítulo II – Referencial Teórico*

Art. 225. Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

O equilíbrio ambiental é garantido constitucionalmente, estabelecido desta forma como um bem do povo brasileiro, pois possui fundamental importância para a manutenção da qualidade de vida. Possui também caráter de dever, imposto tanto ao poder público, quanto aos cidadãos, com o objetivo de preservação (GHILARDI-LOPES; BERCHEZ, 2019). O parágrafo primeiro do Artigo, traz algumas responsabilidades atribuídas ao Poder Público, na forma de inciso, tais quais:

Art. 225. (...)

§ 1º Para assegurar a efetividade desse direito, incumbe ao Poder Público:

I — Preservar e restaurar os processos ecológicos essenciais e prover o manejo ecológico das espécies e ecossistemas; (...)

V — Controlar a produção, a comercialização e o emprego de técnicas, métodos e substâncias que comportem risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente; (...)

VII — Proteger a fauna e a flora, vedadas, na forma da lei, as práticas que coloquem em risco sua função ecológica, provoquem a extinção de espécies ou submetam os animais a crueldade.

Sendo assim, a Constituição Federal traz consigo as responsabilidades atribuídas ao Poder Público, protetor direto e indireto do bem jurídico (meio ambiente ecologicamente equilibrado), buscando a manutenção e/ou preservação da qualidade ambiental (OLIVEIRA et al., 2021). Os parágrafos segundo e terceiro do Art. 225 também reforçam essa ideia:

Art. 225. (...)

§ 2º Aquele que explorar recursos minerais fica obrigado a recuperar o meio ambiente degradado, de acordo com solução técnica exigida pelo órgão público competente, na forma da lei.

*Capítulo II – Referencial Teórico*

§ 3º As condutas e atividades consideradas lesivas ao meio ambiente sujeitarão os infratores, pessoas físicas ou jurídicas, a sanções penais e administrativas, independentemente da obrigação de reparar os danos causados.

Existem diversos instrumentos normativos que complementam a Lei Suprema. Pode-se citar a Lei Nº 7.374/85, que determina diretrizes acerca da Ação Civil Pública, principal instrumento para a proteção preventiva e reparatória relacionada à esfera ambiental, responsabilidade atribuída ao Ministério Público (RODRIGUES, 2018).

Outra lei criada, desta vez para direcionar penal e administrativamente os crimes ambientais, foi a Lei Nº 9.605/98, denominada Lei de Crimes Ambientais. Trata em sua estrutura sobre aspectos penais, administrativos, responsabilização penal de pessoa jurídica, permitindo também a responsabilização de pessoa física autora e coautora de infração típica, presente na Lei. Somando a isso, a Lei Nº 9.966, de 20 de abril de 2000, retrata a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional (VIANNA, 2018).

Já a referenciada Lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, institui a Política Nacional do Meio Ambiente, PNMA (BRASIL, 1981). Contém ainda, um conceito bastante abrangente referente à poluição:

Art. 3º Para os fins previstos nesta Lei, entende-se por: (...)

III — Poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) Afetem desfavoravelmente a biota;
- d) Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos; (...).

Em virtude do crescente potencial de impactos ambientais relacionados à poluição por petróleo em zona marítima, foi sancionada a Lei Nº 8.127, de 22 de

outubro de 2013, a qual institui o Plano Nacional de Contingência (PNC) para Incidentes de Poluição por Óleo em Águas sob Jurisdição Nacional (BRASIL, 2013a). Onde no seu Artigo 1º descreve o objetivo de suas diretrizes:

Art. 1º Fica instituído o Plano Nacional de Contingência para Incidentes de Poluição por Óleo em Águas sob Jurisdição Nacional - PNC, que fixa responsabilidades, estabelece estrutura organizacional e define diretrizes, procedimentos e ações, com o objetivo de permitir a atuação coordenada de órgãos da administração pública e entidades públicas e privadas para ampliar a capacidade de resposta em incidentes de poluição por óleo que possam afetar as águas sob jurisdição nacional, e minimizar danos ambientais e evitar prejuízos para a saúde pública.

Atrelado ao viés internacional, o Decreto Nº 2.870, de 1998, promulga a Convenção Internacional sobre Preparo, Resposta e Cooperação em Caso de Poluição por Óleo, assinada em Londres, em 30 de novembro de 1990, tornando o Brasil signatário da Convenção. Seguido da Portaria Interministerial Nº 367, de 18 de dezembro de 1998, que criou a CCA-IMO, a convencionada Comissão Coordenadora para Assuntos da Organização Marítima Internacional (BRASIL, 1998a, 1998b).

O Decreto Nº 3.402, de 04 de abril 2000, estabelece que a Representação Permanente do Brasil junto à Organização Marítima Internacional – OMI, com sede em Londres, Reino Unido, passa a ser exercida pela Marinha do Brasil (MB). Na sequência, a Portaria Nº 203 da Marinha do Brasil, de 7 de julho de 2000, cria o Escritório da Representação Permanente do Brasil junto à OMI. Que mais tarde passara a se chamar Representação Permanente do Brasil junto à Organização Marítima Internacional, Portaria Nº 263 da Marinha do Brasil, de 10 de outubro de 2000 (BRASIL, 2000; MARINHA DO BRASIL, 2000a). Onde no seu Art. 1º labora:

Art. 1º Alterar a denominação do Escritório da Representação Permanente do Brasil junto à Organização Marítima Internacional (ERPBOMI) para Representação Permanente do Brasil junto à Organização Marítima Internacional (RPBOMI).

A participação da MB na OMI, foi ratificada, com o chamado Bono Especial N° 677, de 08 de novembro de 2000, trazendo que o envolvimento da Marinha com os assuntos da OMI decorre de suas atribuições legais na orientação e controle da Marinha Mercante e suas atividades correlatas, no que interessa à defesa nacional, na segurança do tráfego aquaviário, na prevenção da poluição do meio ambiente marinho e na formação e aperfeiçoamento dos marítimos (MARINHA DO BRASIL, 2000b).

E, com o advindo do Decreto N° 9.878, de 27 DE JUNHO de 2019, foi instituída a reestruturação da Comissão Coordenadora para os Assuntos da Organização Marítima Internacional (BRASIL, 2019a). Onde no seu Art. 3º labora a diretiva:

Art. 3º A Comissão Coordenadora para os Assuntos da Organização Marítima Internacional é composta por representantes dos seguintes órgãos: I - Ministério da Defesa, que a coordenará por meio do Comandante da Marinha; II - Ministério da Justiça e Segurança Pública; III - Ministério das Relações Exteriores; IV - Ministério da Economia; V - Ministério da Infraestrutura; VI - Ministério de Minas e Energia; VII - Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações; e VIII - Ministério do Meio Ambiente.

(...)

§ 3º Os membros da Comissão Coordenadora para os Assuntos da Organização Marítima Internacional e respectivos suplentes serão indicados pelos titulares dos órgãos que representam e designados por ato do Comandante da Marinha.

Relativa às ações de fiscalização, vale exaltação, das autoridades e órgãos do Estado que compõem o núcleo direto de prevenção, controle e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional, Lei N° 9.966, de 28 de abril de 2000 (BRASIL, 2000). Onde no Art. 2º elenca:

Art. 2º (...)

XXI – Órgão ambiental ou órgão de meio ambiente: órgão do poder executivo federal, estadual ou municipal, integrante do Sistema Nacional do

*Capítulo II – Referencial Teórico*

Meio Ambiente (SISNAMA), responsável pela fiscalização, controle e proteção ao meio ambiente no âmbito de suas competências;

XXII – Autoridade marítima: autoridade exercida diretamente pelo Comandante da Marinha, responsável pela salvaguarda da vida humana e segurança da navegação no mar aberto e hidrovias interiores, bem como pela prevenção da poluição ambiental causada por navios, plataformas e suas instalações de apoio, além de outros cometimentos a ela conferidos por esta Lei;

XXIII – Autoridade portuária: autoridade responsável pela administração do porto organizado, competindo-lhe fiscalizar as operações portuárias e zelar para que os serviços se realizem com regularidade, eficiência, segurança e respeito ao meio ambiente;

XXIV – Órgão regulador da indústria do petróleo: órgão do poder executivo federal, responsável pela regulação, contratação e fiscalização das atividades econômicas da indústria do petróleo, sendo tais atribuições exercidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Como parte integrante da Política Nacional para os Recursos do Mar - PNRM e Política Nacional do Meio Ambiente - PNMA, foi instituído o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro – PNGC, Lei Nº 7.661, de 16 de maio de 1988 (BRASIL, 1988b). Onde no Art. 3º provém o zoneamento de usos e atividades na Zona Costeira e dar prioridade à conservação e proteção:

Art. 3º

I - Recursos naturais, renováveis e não renováveis; recifes, parcéis e bancos de algas; ilhas costeiras e oceânicas; sistemas fluviais, estuarinos e lagunares, baías e enseadas; praias; promontórios, costões e grutas marinhas; restingas e dunas; florestas litorâneas, manguezais e pradarias submersas;(…).

O PNGC remete ainda a elaboração, execução e participação da União, dos Estados, dos Territórios e dos Municípios, através de órgãos e entidades integradas ao Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA (BRASIL, 1988b). E, apresenta no Art. 5º e Art. 10º:

*Capítulo II – Referencial Teórico*

Art. 5º

§ 1º Os Estados e Municípios poderão instituir, através de lei, os respectivos Planos Estaduais ou Municipais de Gerenciamento Costeiro, (...) e designar os órgãos competentes para a execução desses Planos.

§ 2º Normas e diretrizes, sobre o uso do solo, do subsolo e das águas, bem como limitações à utilização de imóveis, poderão ser estabelecidas nos Planos de Gerenciamento Costeiro, Nacional, Estadual e Municipal, prevalecendo sempre as disposições de natureza mais restritiva.

Art. 10º

(...)

§ 3º. Entende-se por praia a área coberta e descoberta periodicamente pelas águas, acrescida da faixa subsequente de material detrítico, tal como areias, cascalhos, seixos e pedregulhos, até o limite onde se inicie a vegetação natural, ou, em sua ausência, onde comece um outro ecossistema.

Concomitante, às ações de Estado, de fiscalização e de controle atreladas ao Poder Executivo e às Forças Armadas, devem ser exequíveis os atos da Representação Legislativa e Judiciária. Onde, de maneira harmônica, contribuam para a longevidade daqueles que constituem sua relação de Poder, os cidadãos. Para isso, faz necessário, ir além da produção de relatórios consubstanciados acerca das causas dos acidentes, e sim, da preservação da natureza, através da implementação de regulação e ações práticas de fiscalização, efetivamente preventivas. Incluindo o combate ao alijamento de petróleo com critérios técnicos, consagrados pela ciência (MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL, 2019b).

Até agora, considerações éticas como o valor intrínseco da biodiversidade do solo, não foram razões suficientes para a sua proteção. Em vez disso, o ponto antropocêntrico de visão domina a política de solo, por exemplo, pelo foco na proteção das características funcionais do solo. Diante disso, definições e objetivos claros para a qualidade ecológica do solo devem ser fornecidos pelas autoridades, para protegê-lo de forma compreensível e eficaz. Isto exige métodos reproduzíveis para determinar qualidade do solo e reconstituir suas características originais, bem como da construção de conhecimento robusto sobre ecologia do solo, a ser difundido pela comunidade científica (BREURE; LIJZEN; MARING, 2018; RÖMBKE et al., 2005).

Acerca das diretrizes aplicáveis ao controle de resíduos sólidos, o CONAMA, contribui com algumas normativas, a exemplo a Resolução Nº 307, de 05 de julho de 2002, a qual estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Já a Resolução Nº 313, de 29 de outubro de 2002, que dispõe sobre o inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Ademais, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), contribui, de caráter voluntário, através de sua série de Normas Brasileiras Regulamentadoras (NBRs), com o planejamento e controle dos resíduos sólidos, a chamada série Nº 10.000. Onde, através da NBR Nº 10.004, de 2004, estabelece a classificação destes resíduos. E, tangente ao episódio da efusão de petróleo, no Brasil em 2019, foi constatado que este resíduo é classificado, pelas Resoluções CONAMA Nº 307 e Nº 313/2002 e pela NBR 10.004/2004, como resíduo Classe D (CONAMA) e Classe I (NBR), necessitando, portanto, de cuidados com a coleta, manuseio e descarte seguro (ABNT, 2004a; IDEMA, 2019; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2002a, 2002b).

Para a elucidação do derramamento de petróleo em 2019, a Polícia Federal (PF) instaurou um inquérito (Nº 0404/2019-4, Operação Mácula), recebido pelo Poder Judiciário, o qual por intermédio do Ministério Público Federal (MPF) realiza diligências desde 2019. Foi aberto ainda, uma Ação Civil Pública (Nº 0805679-61.2019.4.05.8500), assinada por procuradores da República de todos os estados atingidos e que solicitava o acionamento do Plano Nacional de Contingência (BRASIL, 2019b; MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL, 2019c; POLÍCIA FEDERAL, 2019).

Na esfera Legislativa, foi criada a Comissão Parlamentar de Inquérito do Óleo (CPI do Óleo), com a finalidade de investigar as origens das manchas de óleo que se espalharam pelo litoral do Nordeste, bem como avaliar as medidas que estão sendo tomadas pelos órgãos competentes, apurar as responsabilidades pelo vazamento e propor ações que mitiguem ou cessem os atuais danos e a ocorrência de novos acidentes, a qual recebeu informações, através de relatórios, dados e apresentações acerca do episódio. O caso até março de 2021, ainda não foi concluído, com ausência de destacamentos punitivos às partes infratoras e tampouco, reparações dos danos (CÂMARA DOS DEPUTADOS, 2021; MARINHA DO BRASIL, 2020b).

## **2.7 Mitigação dos impactos ambientais**

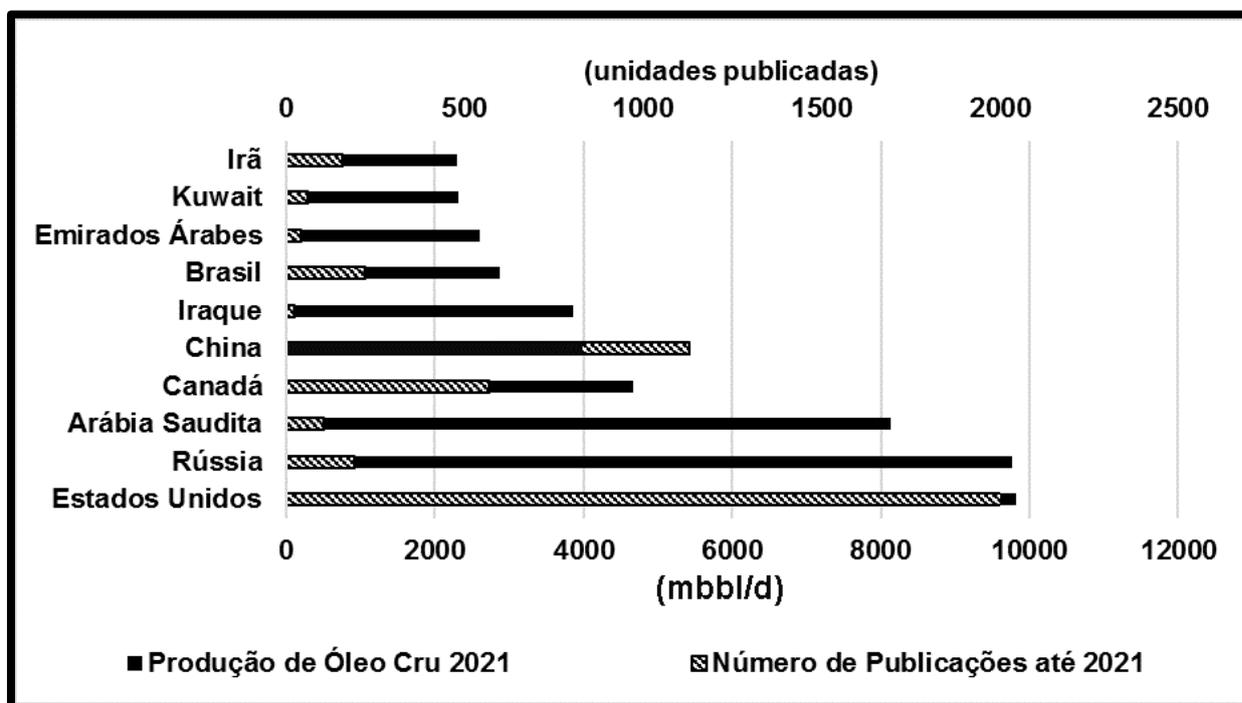
Quando em contato com a costa, o petróleo aterra nas linhas costeiras incluindo refúgios de vida selvagem sensíveis, como por exemplos recifes de corais. Além disso, os ambientes costeiros fornecem produtos de abastecimento como peixes e mariscos, serviços culturais, incluindo turismo de patrimônio, recreação e valor estético. Sendo assim, há necessidade em remediação dos resíduos provenientes dos ambientes costeiros contaminados com petróleo, uma vez que a sua exposição coloca em risco, afetando muitos, senão todos, os diversos serviços prestados por esses ecossistemas costeiros (ONYENA; SAM, 2020; ZABBEY; SAM; ONYEBUCHI, 2017).

Um grande impulsionador das perspectivas para a produção de petróleo, na América Latina, é como agem outros produtores globais importantes (OPEC, 2019). Globalmente, múltiplas incertezas podem impactar a produção futura de petróleo, incluindo o crescimento econômico, mudança demográfica, metas políticas, abarcando ainda, metas de redução de emissões de Gases do Efeito Estufa (GEE) e fatores geopolíticos, que influenciam o mercado de petróleo. É nessa linha que estudos envolvendo a mitigação dos impactos ambientais oriundos da cadeia produtiva do petróleo veem a contribuir para o desenvolvimento das nações envolvidas (BAAWAIN et al., 2019; SOLANO-RODRÍGUEZ et al., 2021).

A perícia de utilização de um determinado procedimento ou tecnologia capaz de tornar ínfimos os impactos significativos e nocivos ao meio ambiente, oriundos de ações antropogênicas, mitigação ambiental. É amplamente dirimida, através de intervenções, em diversos campos do conhecimento, os quais atuam simbioticamente na confluência da chamada remediação ecossistêmica (DHAKA; CHATTOPADHYAY, 2021; SABORIMANESH, 2021).

Na Figura 12 foi apresentado um comparativo de produção de óleo cru, frente ao número de publicações de alguns países produtores (SCOPUS, 2021; TRADING ECONOMICS, 2021).

**Figura 12** - Comparativo da produção de óleo cru e número de publicações dos dez maiores produtores de petróleo (busca por “oil and remediation”).



Fonte: Autor (2021).

Na Figura 12 foi apresentado um confronto entre os dez maiores produtores de petróleo, no tocante às publicações científicas, ao utilizar as palavras-chave “oil and remediation”. Ao tempo, foi revelado a necessidade de estudos envolvendo a remediação de ambientes afetados por contaminação de petróleo. Através da qual, as nações disputam uma longevidade perante o poderio econômico-científico, frente à globalização (BRITISH PETROLEUM, 2020; SCOPUS, 2021; TRADING ECONOMICS, 2021).

Independente da hierarquia produtiva de petróleo, quando é proferida a mitigação dos impactos ambientais, este tipo de intervenção pode envolver a proteção de um ecossistema às custas de outro, como por exemplo o uso de dispersantes na superfície marítima, como foi feito nas águas do norte do Golfo do México em 2010. Essa estratégia pode reduzir o acúmulo de óleo na costa, mas em contrapartida pode adicionar produtos derivados do petróleo em outras áreas, que servem como habitat de algumas espécies. Não obstante, mesmo com a possibilidade de resultados indesejados, as intervenções são necessárias para

prevenir a exposição aguda e crônica em biota sensível ao petróleo (JI et al., 2018; SOMASUNDARAN et al., 2014).

Ao vislumbrar a diminuição dos efeitos colaterais sob o ecossistema, as etapas envolvidas na remediação dos locais contaminados inclui: (1) avaliação preliminar do local contaminado; (2) seleção e implementação de medidas corretivas apropriadas; (3) investigação e estudo de viabilidade da tecnologia de remediação do local; (4) seleção dos métodos corretivos finais (ADESIPO; FREESE; NWADINIGWE, 2020).

Dentre as abordagens utilizadas às águas, destacam-se as barreiras, escumadores, dispersantes, sorventes, entre outras. As barreiras e escumadores por exemplo, podem ser ineficientes e inseguras, quando utilizadas em correntes de mais de 1 nó e ondas maiores que 1,5 m. A remediação mecânica apesar de ser uma alternativa, tem alto custo envolvido no processo e a sua adsorção em nível de traço é ineficiente. Outros métodos para remoção e remediação de petróleo são o uso de sorventes microfibrosos, técnica de flotação de espuma, uso de biodispersantes, biossurfactantes de *Bacillus subtilis*, entre outras estratégias (OLIVEIRA, 2020; SOMASUNDARAN et al., 2014).

Neste contexto, ao direcionar o estudo para os solos contaminados com petróleo, têm-se que os métodos de remediação são classificados em métodos físico-químicos, térmicos ou biológicos, conforme apresentação na Figura 13. Alguns exemplos de métodos físicos e químicos são: a pirólise e a lavagem do solo, essa última podendo ser feita através do uso de vapores de água, reagentes e solventes como dispersantes, demulsificantes, bio-surfactantes. Além desses, podem ser realizados: imobilização química, oxidação, vitrificação, estabilização, lixiviação e utilização de carvão ativado, no tratamento (KIM et al., 2019; VIDONISH et al., 2016b).

Uma alternativa, também empregada é a realocação do material contaminado para aterros controlados. Sendo que esses métodos requerem acompanhamento intenso, vislumbrando a minimização dos custos operacionais e a possibilidade de recontaminação de outros meios, para assim acontecer a implementação em larga escala (KHAN; HUSAIN; HEJAZI, 2004; ZABBEY; SAM; ONYEBUCHI, 2017).

Figura 13 - Processos de remediação de areia contaminada com petróleo.



Fonte: Autor (2021).

Remediação de solo contaminado com petróleo, oriundo de derramamento accidental de óleo ou vazamento industrial, tem atraído considerável atenção científica. No entanto, a remediação de solo contaminado com óleo pesado é um desafio devido às suas propriedades físico-químicas como a alta viscosidade, biodegradabilidade extremamente lenta e baixa volatilidade (CHEN et al., 2015; GORDON et al., 2018; REN et al., 2018).

Além disso, a decomposição térmica do solo contaminado com óleo pesado, via oxidação, é tecnicamente desafiadora devido à matriz heterogênea de óleo pesado. Logo, a oxidação do óleo pesado adsorvido no solo é difícil devido às dificuldades no transporte de massa de oxigênio através a matriz do solo (LEE et al., 2018; RAWAL et al., 2016; YANG et al., 2016).

Se tratando dos métodos biológicos, estão envolvidos a bioestimulação, biorremediação, fitorremediação, bioaugmentação, entre outros. Esses métodos envolvem o uso de plantas, com destaque para as de crescimento rápido, além do uso de microrganismos, como por exemplo bactérias, fungos, e outros sistemas biológicos para limpeza de solos, no entanto, alguns microrganismos capazes de degradar os contaminantes podem ser patógenos (BENYAHIA; EMBABY, 2016; OJEWUMI et al., 2018; POLYAK et al., 2018; RAMAKRISHNAN et al., 2021).

A degradação biológica dos hidrocarbonetos do petróleo é um processo complexo que depende da natureza, composição e concentração de hidrocarbonetos presentes no meio impactado. Compreende uma série de etapas envolvendo transformação química e mineralização de contaminantes, por meio de atividades metabólicas e enzimáticas que se transformam em substâncias menos prejudiciais e não perigosas que são assimiladas nos ciclos biogeoquímicos (ARNOLD et al., 2017; MARTÍNEZ, 2021; MISHRA et al., 2021).

Dentre os métodos térmicos, a dessorção térmica necessita que o solo seja submetido a temperaturas de 100 a 500 °C, cujo objetivo é promover a vaporização e dessorção dos contaminantes que possuem um baixo ponto de ebulição. Entretanto, frações pesadas que possuem maiores pontos de ebulição não são removidos e requerem a utilização de outros métodos complementares. Outro método térmico é a incineração, o qual é feita em temperaturas entre 900 e 1400 °C, os contaminantes são queimados, do solo, por fogo. Entretanto, mesmo obtendo alta eficiência, também podem promover a recontaminação ambiental uma vez que afeta total ou parcialmente as propriedades físico-químicas do solo necessárias para o crescimento das plantas, além de exigir altos custos e difícil controle operacional (ADESIPO; FREESE; NWADINIGWE, 2020; EZEJI; ANYADOH; IBEKWE, 2007).

A aplicação de alternativas, como o coprocessamento em indústrias de clínquer, buscam materiais com valor energético apreciável, à utilização em seus fornos. Enquanto que o processo de pirólise, converge na direção da aplicação de uma tecnologia capaz de mitigar os impactos ambientais. E, ao tempo, proporcionar uma possível conduta do processo, pensando não só em promover um meio inerte, mas sim na perspectiva de suscitar uma transformação de materiais contaminados, em produtos de valor agregado, através da conversão térmica em ambiente controlado (AL DHAMRI et al., 2020; KLEIB et al., 2021).

## **2.8 Tecnologia de Pirólise**

O processo de pirólise é decorrente da decomposição térmica de matéria orgânica na ausência de oxigênio ou mesmo em ambiente com pouca concentração

do mesmo. Os produtos obtidos no processo de pirólise são os de natureza gasosa (gases não condensáveis como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>), líquida (denominada alcatrão, licor pirolenhoso ou óleo) e sólida (biocarvão, carvão ou coque), os quais são denominados de acordo com a natureza da matéria-prima (ABHIJEET et al., 2019).

A depender das condições e os parâmetros experimentais envolvidos no processo, a pirólise pode ser classificada em lenta, intermediária, rápida e flash, conforme observado na Tabela 3. Onde a qualidade dos produtos gerados, está diretamente associada à manutenção dos parâmetros operacionais do processo pirolítico (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008; LEWANDOWSKI; JANUSZEWICZ; KOSAKOWSKI, 2019).

**Tabela 3** - Parâmetros dos diferentes tipos de pirólise.

<b>Tipo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Taxa de Aquecimento (°C/s)</b>	<b>Tempo de Reação (min)</b>
Lenta	<600	<1	10-2000
Intermediária	400-500	1-1000	1-10
Rápida	450-650	~1000	0,5-5
Flash	500-850	~1000	<0,5

Fonte: Adaptado de Fang; Smith Jr; Xu (2020).

A pirólise lenta é caracterizada pelo uso de baixas taxas de aquecimento, maiores tempos de reação e maiores possibilidades de usos em larga escala. O processo de pirólise intermediária, se comparado as condições da pirólise lenta, utiliza uma maior taxa de aquecimento além de menores tempos de reação (BRIDGWATER, 2012).

Na pirólise rápida, a energia térmica é transferida em poucos segundos para a massa e os vapores resultantes são removidos do reator quente em segundos. Já a pirólise flash é reconhecida por usar altas taxas de aquecimento e maiores temperaturas de reação, quando comparada aos demais tipos, além, de tempos de reação menores que 0,5 s (FANG; SMITH; XU, 2020). Na Tabela 4 estão apresentados alguns estudos utilizando pirólise.

**Tabela 4** - Alguns estudos que utilizaram pirólise de materiais à base de óleo.

<b>Referência</b>	<b>Material</b>	<b>Estudo</b>
Mahapatra (2015)	Asfaltenos	Pirólise e gaseificação de asfaltenos
Hou et al. (2018)	Cascalhos de perfuração à base de petróleo	Comparação a pirólise por micro-ondas e por aquecimento elétrico
Li et al. (2018)	Areias betuminosas	Pirólise de areias betuminosas com micro-ondas
Wang et al. (2020a)	Resíduos de pneus	Efeito da taxa de aquecimento na pirólise de resíduos de pneus
Wang et al. (2020b)	Lamas de petróleo	Desempenho da pirólise de diferentes lamas de petróleo
<b>Este Trabalho</b>	<b>Areia de praia contaminada por petróleo</b>	<b>Tratamento de areia contaminada utilizando pirólise</b>

Fonte: Autor (2021).

Diversos trabalhos retrataram o uso do processo pirolítico para decomposição do petróleo, ou mesmo remediação de regiões contaminadas com petróleo. Como o de Mahapatra (2015), que correlacionou a aplicação de parâmetros de processo, como a temperatura e o tempo de residência, à morfologia, estrutura e reatividade dos compostos obtidos, ao utilizar os asfaltenos. Na sequência, Li et al. (2018) e Hou et al. (2018) estudaram o efeito da aplicação da pirólise por micro-ondas, enquanto que Wang et al. (2020a) e Wang et al. (2020b) aplicaram esta operação unitária, no fomento à transformação de remanescentes industriais, resíduos de pneus e lamas contendo petróleo, respectivamente.

O processo de pirólise é uma alternativa para evitar o descarte deste material contaminado. Lamas oleosas são inevitavelmente produzidas ao longo de toda a cadeia produtiva da indústria do petróleo, onde de 10 a 30 % de petróleo estão presentes na lama oleosa, causando efeitos negativos quando em contato com o meio ambiente (HUI et al., 2020; KANG et al., 2020; LI et al., 2021b).

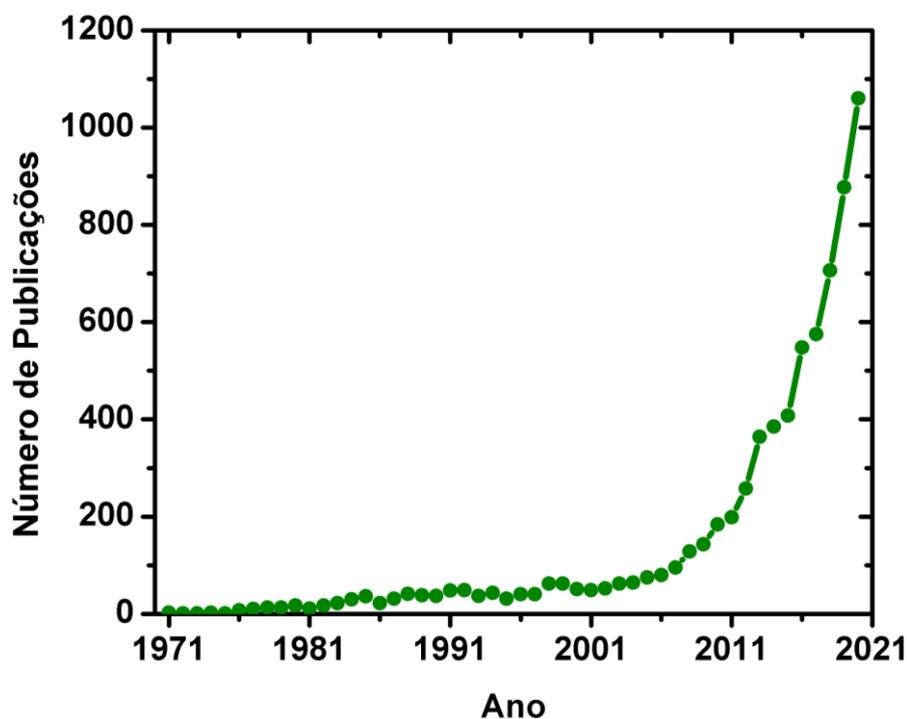
Oppelt (1986) já atestava que sistemas de conversão térmica, devidamente projetados, ofereciam a possibilidade de destruição dos componentes orgânicos

perigosos de correntes de resíduos, sendo os mesmos reconhecidos, no decorrer da década de 70, como alternativa progressivamente mais desejável que os métodos tradicionais de disposição em aterros, lagoas ou injeção em poços profundos de mineração.

Além da minoração de compostos eminentemente perigosos, vertentes vislumbrando o reuso, podem ser destacadas, como exemplo, a exposta por Lam et al. (2016), onde foi realizado o uso do processo pirolítico no reaproveitamento de óleo residual, uma vez que foi passível de gerar produtos de pirólise potencialmente úteis, adequados para reutilização. Já Vidonish et al. (2016a), em seus estudos, utilizaram o processo pirolítico em solos contaminados com hidrocarbonetos pesados visando o aumento da sua fertilidade.

Na Figura 14 foi apresentada uma representação temporal, frente ao número de publicações, obtidas de estudos utilizando a tecnologia de pirólise, em areia com petróleo (SCOPUS, 2021).

**Figura 14** - Evolução dos trabalhos publicados (busca por “Oil AND Sand AND Pyrolysis”).



Fonte: Autor (2021).

Através da Figura 14 foi possível observar que ao longo de 50 anos, os estudos utilizando a tecnologia de pirólise, em areias com petróleo, apresentaram um crescente interesse científico. Principalmente, a partir de meados de 2010, quando, segundo British Petroleum (2011), aconteceu um dos eventos marcantes do histórico de efusão nos oceanos (20 de abril de 2010), o da Plataforma Deepwater Horizon.

A evolução de trabalhos que reverberam a utilização da tecnologia de pirólise, no combate à poluição ambiental, nos desdobramentos do contato com o petróleo, corrobora às expectativas de atenuação dos impactos, ao tempo em que transgride a virtuosa possibilidade de transformação de um passivo ambiental, em produtos com potencial de serem reincorporados ao ecossistema, ou mesmo, da continuidade de geração de emprego e renda, na sazão da cadeia produtiva (ARNOLD et al., 2017; MARTÍNEZ, 2021; MISHRA et al., 2021).

No tocante ao estado da arte, para as perspectivas de prospecção, geralmente são utilizadas as bases de dados tecnológicos, por meio de pesquisa de patentes, e científica, através de pesquisa de artigos. As quais, objetivam à obtenção das investigações propostas, através da combinação de palavras-chave e aplicados operadores booleanos, tanto nas bases patentárias, quanto nas bases de dados de periódicos (MONTECCHI; RUSSO; LIU, 2013; RODRIGUES; BRAGHINI JUNIOR, 2019). Na Tabela 5, estão apresentados os resultados da investigação das palavras-chave, ao utilizar a ferramenta ORBIT®.

**Tabela 5** - Critérios de busca de patentes no ORBIT.

<b>Palavras-chave</b>	<b>Título</b>	<b>Resumo</b>	<b>Texto Completo</b>
“Pyrolysis”	14744	37568	271026
“Sand AND Pyrolysis”	41	422	24756
“Oil AND Sand AND Pyrolysis”	33	213	15012
“Oil AND Sand”	2785	23360	466386
“Oil AND Pyrolysis”	1317	6989	106735
“Petroleum AND Sand”	173	2781	127262
“Petroleum AND Pyrolysis”	66	906	47551
“Petroleum AND Sand AND Pyrolysis”	0	29	7885

Fonte: Autor (2021).

Através da Tabela 5, foi percebido que existem diferenças quanto às respostas obtidas das pesquisas utilizando diferentes critérios de busca. Onde ao combinar termos, fora atribuído um cuidado de manter o sentido original da técnica, para não desconfigurar o estudo. E, o termo “Oil and Sand and Pyrolysis” foi o que apresentou melhor aderência na apresentação dos resultados, com 33 títulos encontrados. Ao aplicar a Base SCOPUS® almejando uma confluência dos critérios de busca de publicações, foi obtida a Tabela 6.

**Tabela 6** - Critérios de busca de patentes no SCOPUS.

<b>Palavras-chave</b>	<b>Título</b>	<b>Resumo</b>	<b>Texto Completo</b>
“Pyrolysis”	43772	102990	429730
“Sand AND Pyrolysis”	93	869	15067
“Oil AND Sand AND Pyrolysis”	53	337	8195
“Oil AND Sand”	5141	24839	144521
“Oil AND Pyrolysis”	4436	15637	109414
“Petroleum AND Sand”	130	6776	115662
“Petroleum AND Pyrolysis”	251	2583	49835
“Petroleum AND Sand AND Pyrolysis”	0	55	5198

Fonte: Autor (2021).

Em análise: a Tabela 5 e a Tabela 6, observa-se que o número de títulos, quer seja de patentes e/ou científicos, diminuem substancialmente quando se restringe a análise da palavra-chave pirólise “pyrolysis”, para sua especialidade, areia “sand”, óleo, “oil”, e suas combinações.

Apesar do termo “Texto Completo”, Tabela 6, abranger uma bibliografia diversificada, ele foi considerado, objetivando uma análise de documento referenciado pelas palavras-chave encontradas, associada a uma aplicação, e seu percentual de direcionamento em relação ao tema em estudo. Assim como no ORBIT®, a pesquisa utilizando o SCOPUS® culminou na significância dos termos “Oil and Sand and Pyrolysis” à representação da aplicação do processo em estudo, fato que reverbera uma simbiose entre os bancos de dados internacionais.

No tocante ao território brasileiro, a base de patentes do INPI, as palavras-chave foram selecionadas objetivando satisfazer os critérios científicos e técnicos da

área em estudo. Conquanto, foi encontrada apenas uma referência associada ao texto em estudo, Tabela 7. Isto demonstra que o tema ainda não é uma prioridade no País.

**Tabela 7** - Critérios de busca de artigos no INPI.

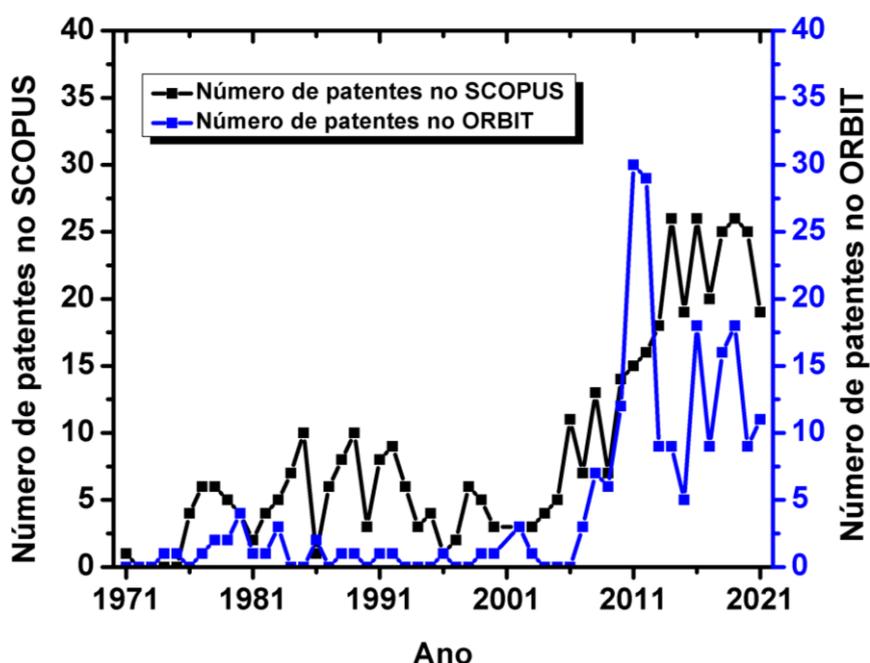
<b>Palavras-chave</b>	<b>Título</b>	<b>Resumo</b>
“Pirólise”	250	501
“Areia Pirólise”	0	6
“Óleo Areia Pirólise”	0	1
“Areia e Pirólise e Óleo”	0	1
“Petróleo e Pirólise”	2	8
“Petróleo e Areia Pirólise”	0	0

Fonte: Autor (2021).

As Tabelas 5, 6 e 7 forneceram importantes informações, no que diz respeito ao estado da arte do processo de pirólise. Foram encontradas mais de 43 mil referências nos títulos de patentes fazendo menção ao processo de pirólise. O que traduz o grau de maturidade do processo. No entanto, quando se associa a palavra-chave “pyrolysis” às palavras “oil” e “sand”, bem como suas variações, este número se reduz a algumas dezenas, revelando que a técnica ainda está em fase de desenvolvimento.

Na Figura 15, foi apresentada a distribuição das patentes relacionadas ao processo de pirólise de areias oleosas, ao longo dos anos (1971 a 2021), investigada em dois bancos de dados: SCOPUS® e ORBIT®. Ao longo de 50 anos, observa-se uma tendência do aumento do número de publicações sobre esse tema, até atingir seu apogeu em 2011 (ORBIT®), suscitando uma aparente flutuação a partir deste marco e, mostrando que o tema ainda é pouco disseminado, a nível tecnológico.

Figura 15 - Distribuição de patentes por ano.

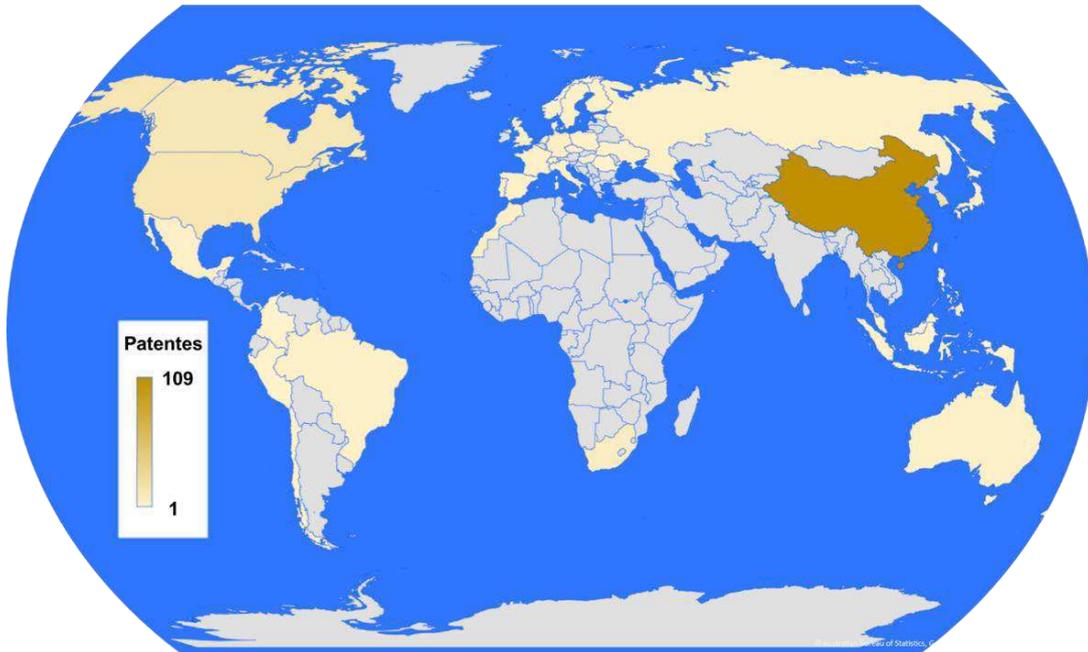


Fonte: Autor (2021).

Destaca-se o documento FR2539753 dos autores Kaminsky et al. (1983), que trata de uma invenção que utiliza reator de leito fluidizado para obtenção de óleo a partir de areias betuminosas, como sendo um dos primeiros trabalhos reportados. Na Base de Dados SCOPUS®, observa-se que o tema já é objeto de estudo desde os anos 70 e vem crescendo, nos últimos anos. Isto fortalece a hipótese que o tema ainda necessita de maior grau de maturidade tecnológica para que o mesmo seja utilizado pelo setor industrial.

Na Figura 16 foi observado que a China continua sendo o país que mais publica na área. Isso sugere justificativa pelo fato que, com o seu crescimento econômico, a demanda por energia é cada vez maior, havendo uma maior dependência externa e, se tornando um gargalo para o desenvolvimento econômico. Conforme Niczyporuk e Urpelainen (2021), esta condição faz com que novas fontes de energia, não convencionais, sejam exploradas para substituir parte das fontes de energia convencionais. Sendo as reservas de areia oleosas uma tecnologia de baixo custo, mas ainda em desenvolvimento.

**Figura 16** - Distribuição de patentes por país.

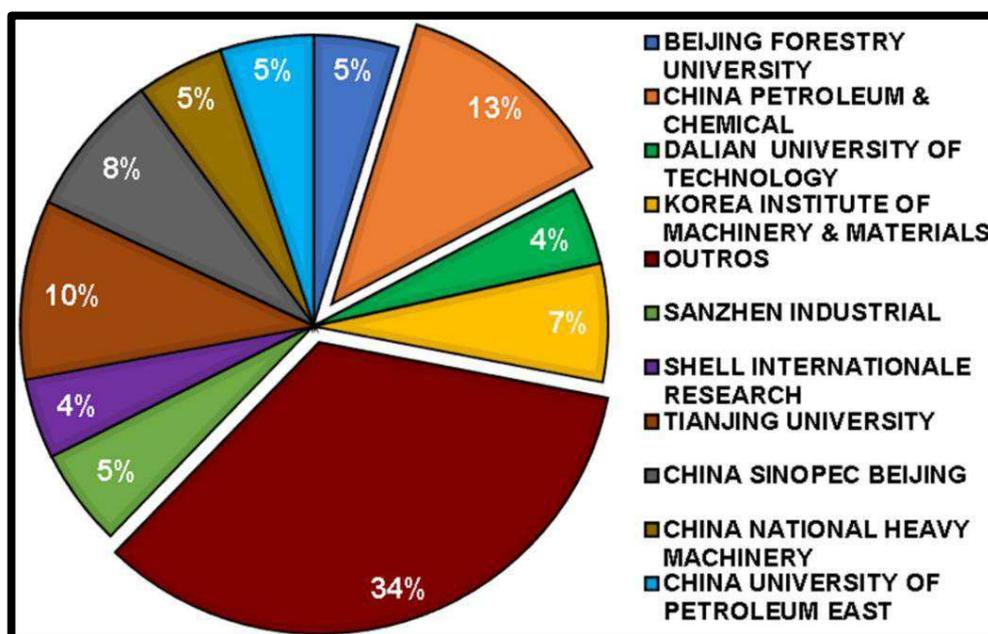


Fonte: Autor (2021).

Nesse contexto, a China, com o objetivo de explorar suas reservas, mesmo que pequenas, é atualmente o país que mais apresenta patentes. Na Figura 17 foi evidenciada a distribuição dos dez maiores depositários de patentes, segundo o tema de estudo desta pesquisa. E, também foi verificado uma tendência de homogeneidade, no tocante à distribuição de registros de patentes, por diferentes instituições. Sugerindo uma competição pelo domínio da tecnologia, conquanto, de modo concentrado na referida Nação.

No Brasil (INPI) foi encontrado apenas uma referência associada a palavra-chave pirólise ao qual aparece o termo “areias”, mas não está associado ao tema. Isto demonstra que este tema ainda não apresenta aderência ao desenvolvimento de novas tecnologias no País.

Figura 17 - Distribuição de patentes quanto às instituições.

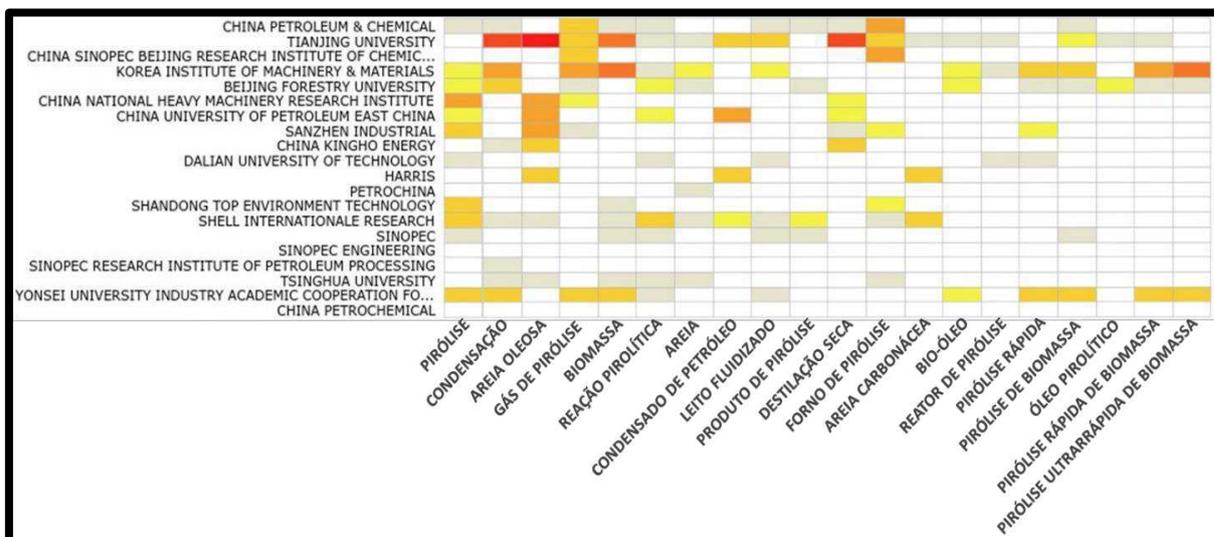


Fonte: Autor (2021).

Com relação à distribuição de patentes por instituição e/ou empresas, foi observado, Figura 17, que a estatal China Petroleum & Chemical (13 %), seguida da Tianjing University (10 %) e de outras instituições chinesas, as quais juntas representam mais de 80 % de todas as patentes depositadas no mundo. Isto demonstra que o tema é relevante na China, provavelmente, devido às suas reservas de areias betuminosas. Outrossim, as consideradas outras instituições (34 %), correspondem, individualmente, a percentis menores que 3 %.

A Figura 18 relaciona a concessionária com os produtos associados, onde foi percebido que os registros de pirólise e areia oleosa, estão associados às academias e/ou instituições de pesquisas, enquanto que os processos e/ou produtos associados ao desenvolvimento de empresas. Isto mostra que a tecnologia ainda está em fase de desenvolvimento tecnológico.

Figura 18 - Concessionária com produtos associados.

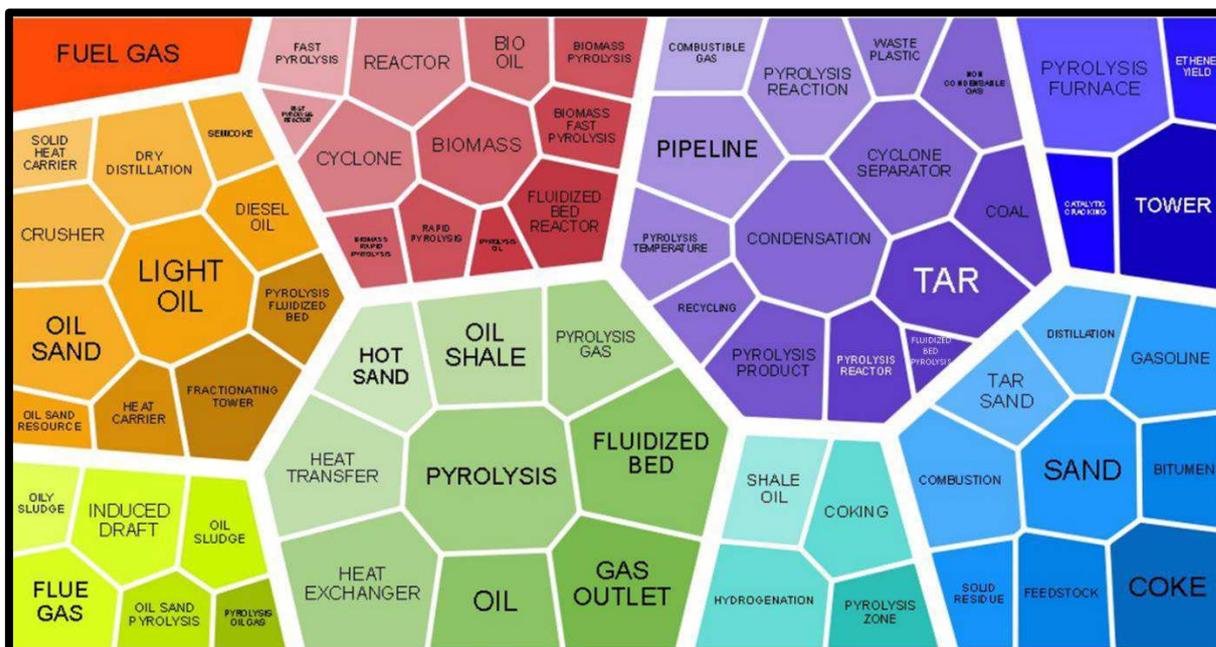


Fonte: Autor (2021).

Na Figura 18 foi possível fazer uma análise entre os principais centros de pesquisas e áreas de conhecimentos associados aos cessionários. Cabe destacar a Tianjing University e o Korea Institute of Machinery & Materials, atuando em diferentes temas associados a pirólise de areias oleosas e quer seja no desenvolvimento de novos processos e/ou desenvolvimento de novos produtos.

Ao se avaliar a Figura 19, com o recurso da ferramenta ORBIT®, onde se estabelece uma classificação dos principais domínios associados aos produtos que são gerados pelas respectivas rotas da pirólise no processamento de areia oleosas. No qual percebe-se que os diferentes “clusters” envolvidos estão associados à pirólise, no desenvolvimento de processos objetivando o estudo e/ou desenvolvimento de processos na produção de gás. Destaca-se ainda, que a matéria-prima para esses estudos são, na sua maioria, areias betuminosas.

Figura 19 - Conceitos clusterizados às rotas tecnológicas.



Fonte: Autor (2021).

Na análise da possibilidade de organização dos diversos subtemas, Figura 19, destacados aos estudos da pirólise de areia contaminada com petróleo, foi constatado que a maioria dos documentos apresentados estão associados à recuperação ou craqueamento do óleo. Tal segregação, é realizada através da utilização de reatores tipo leito fluidizado, ciclones, trocadores de calor, dentre outros equipamentos. Almejando a produção de hidrocarbonetos leves, onde são propostos diferentes processos e metodologias de obtenção, vislumbrando principalmente, o aspecto econômico.

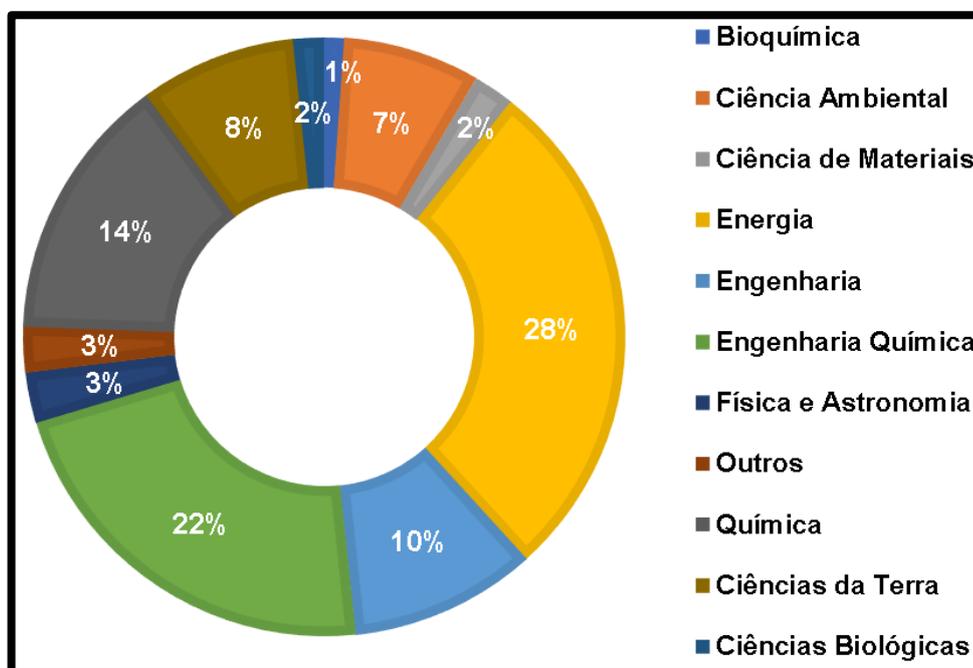
Os documentos encontrados na base de dados do ORBIT®, associados às palavras-chave “sand”, “oil” e “pyrolysis” estão, em um contexto geral, relacionados ao estudo e desenvolvimento de areias betuminosas, onde os objetivos são a produção de óleo, a partir da pirólise, por um processo de gaseificação, com posterior separação e condensação para produção de hidrocarbonetos.

Como apresentado na Figura 19, são idealizados vários processos de pirólise, em especial os reatores de leito fluidizado, conforme Zhang et al. (2013), reatores de leitos circulantes, reatores rotativos, conforme Zhong (2017), dentre outros. Associados a estes processos, são funcionalizados os gases via operações

catalíticas. E, vários outros equipamentos secundários, associados ao processo pirolítico, também foram patenteados como destiladores, ciclones e trocadores de calor.

De modo análogo, foi observado que as áreas de interesse patentário, Figura 20, avaliadas no SCOPUS, apontam as áreas de energia e engenharia, com aproximadamente 60 % dos estudos desenvolvidos, sendo a parte correspondente à Engenharia Química, 22 % deste universo.

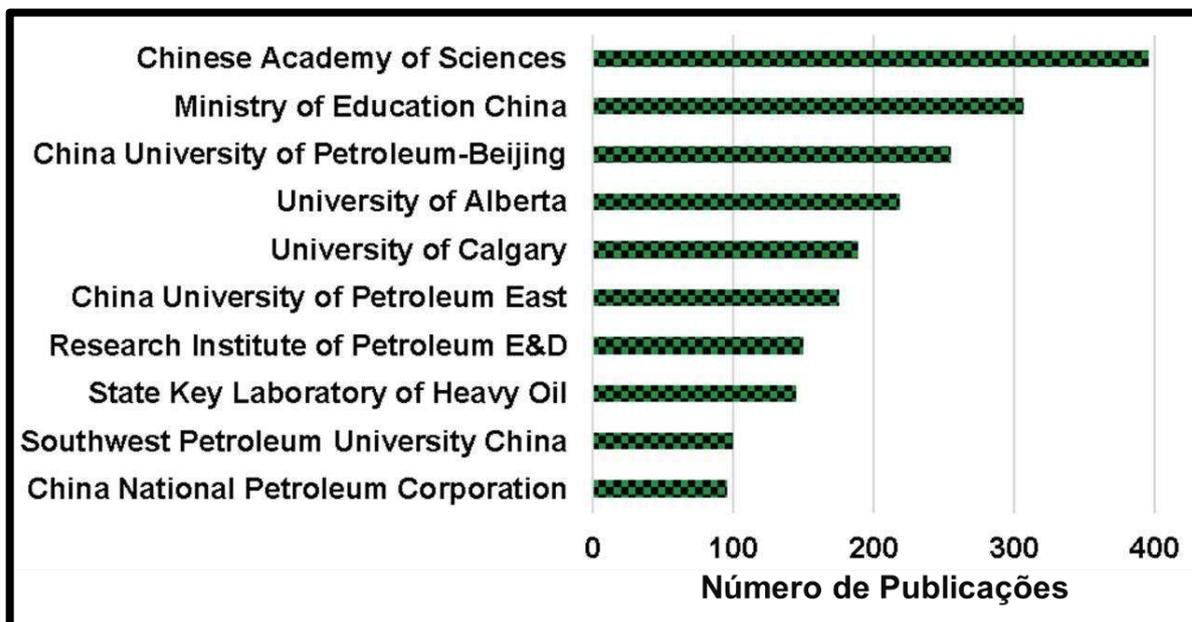
**Figura 20** - Área de estudos das patentes.



Fonte: Autor (2021).

Através da Figura 21, observa-se que o maior número de publicações estão associadas às instituições Chinese Academy of Sciences, Ministry of Education China e China University of Petroleum – Beijing, todas no continente asiático.

Figura 21 - Quantitativo de publicações por instituições no SCOPUS.



Fonte: Autor (2021).

Outras proponentes alternativas para instituições de pesquisa, começaram a figurar no cenário internacional, como a University of Alberta e a University of Calgary, ambas do continente norte-americano. Uma vez que, as maiores reservas de *sand oil*, a céu aberto do Canadá, estão no Estado de Alberta, onde se encontram as respectivas Universidades. Sendo que a maioria dos trabalhos estão relacionados a estudos científicos com produtos gerados e análises de processos industriais.

Na plataforma SCOPUS®, tal como na ORBIT®, além dos estudos envolvendo processos industriais, Tran et al. (2021) e Fadhilah et al. (2020), foram avaliados outros estudos associados à cinética de reação, Park et al. (2009), caracterização de produtos, Fan et al. (2017), simulações matemáticas, Wang et al. (2021b), e estudos sobre solventes, coque, alcatrão e produção de gases, Wang et al. (2021a), além de otimização energética, Zang et al. (2019), dentre outros.

### **3. OBJETIVOS**

---

#### **CAPÍTULO III**

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Desenvolvimento científico e tecnológico, do processo de pirólise, na remoção de óleo em areias contaminadas pelo derramamento de petróleo.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- ❖ Coleta das amostras de areia contaminada com petróleo na costa alagoana;
- ❖ Apresentação e discussão das propriedades dos materiais de estudo, através das caracterizações das amostras, utilizando as técnicas experimentais: TGA, DrTGA, Imediatas, Microscopia Óptica, Distribuição Granulométrica, CG/qMS, MO e FTIR;
- ❖ Realização do planejamento, construção e operação de uma unidade laboratorial à avaliação da aplicação da técnica de pirólise no material de estudo;
- ❖ Avaliação das variáveis de processo, no rendimento da pirólise, através de um planejamento experimental completo;
- ❖ Investigações estatísticas - análises paramétricas e não paramétricas – do comportamento e da expressão analítica à representação fenomenológica do processo;
- ❖ Análise da mitigação dos contaminantes no material tratado via processo pirolítico, com utilização de teste de toxicidade com *Artemia* sp.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

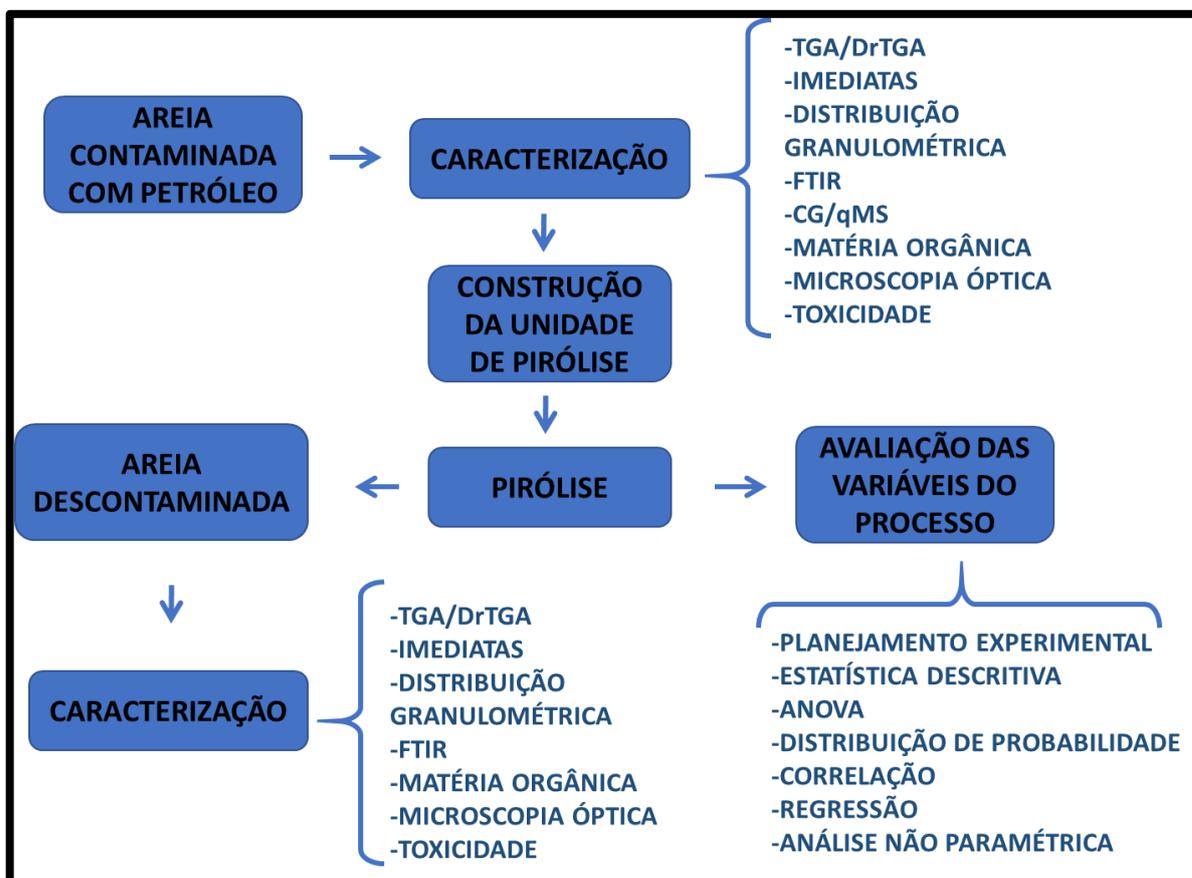
---

### **CAPÍTULO IV**

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na sequência foi descrito o procedimento realizado nesta pesquisa, bem como o processo utilizado na investigação do potencial de remoção dos compostos contaminantes do resíduo de petróleo.

Figura 22 - Fluxograma da pesquisa de pirólise na areia contaminada com petróleo.



Fonte: Autor (2020).

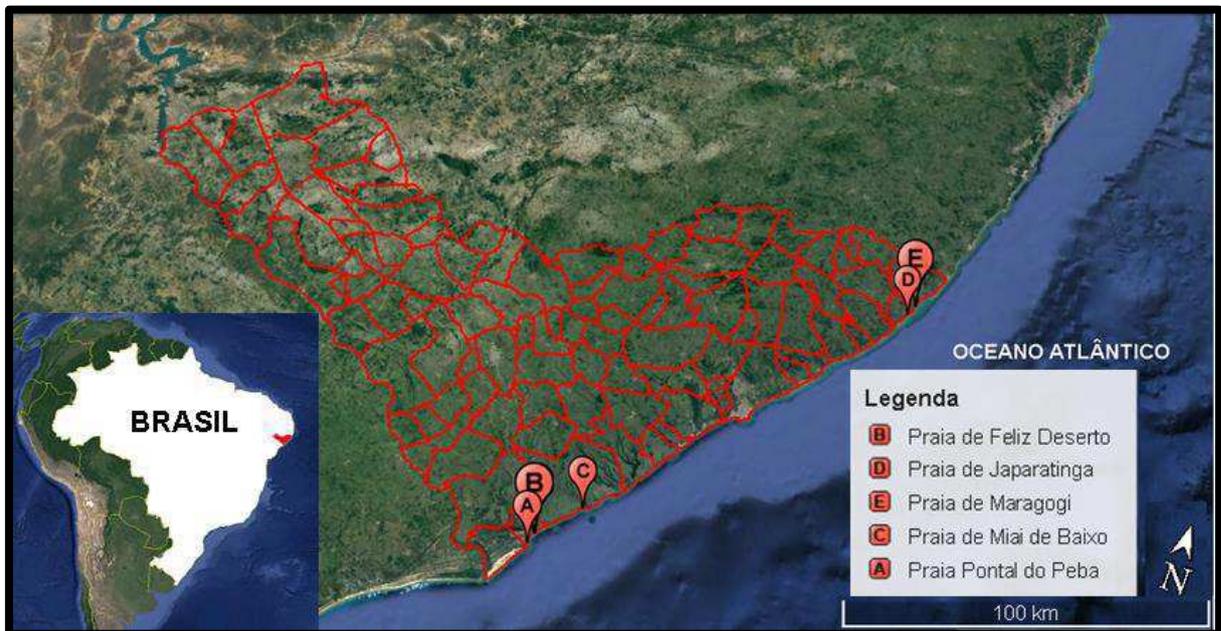
### 4.1 Caracterização da areia

Primeiramente, os resíduos sólidos foram coletados no litoral alagoano, segundo a ABNT (2004a), NBR 10007/2004, com o auxílio da Força-Tarefa Desastre do Óleo conforme UFAL (2019), Portaria Nº 1419/2019, a qual avalia, monitora, mitiga

e remedia os impactos socioeconômicos-ambientais oriundos do derramamento de petróleo na costa brasileira, ocorrido em 2019.

A amostragem utilizada nos ensaios descreve o período de 02 de setembro a 02 de dezembro de 2019, sendo os pontos de coleta, as Praias: Pontal do Peba, Miai de Baixo, Maragogi, Japaratinga e Feliz Deserto, conforme apresentado na Figura 23. Na composição da referida figura foi empregado o Aplicativo Google Earth®, acrescido da malha geopolítica dos municípios do Estado de Alagoas (SEPLAG/AL, 2021).

**Figura 23** - Localização dos pontos de coleta no Estado de Alagoas.



Fonte: Autor (2021).

Após a coleta, cerca de 20 kg do material foram submetidos ao quarteamento manual até se obter uma amostra, Figura 24, representativa com cerca de 2 kg para as análises das propriedades através da caracterização.

**Figura 24** - Areia contaminada com petróleo coletada nas Praias.



Fonte: Autor (2019).

No material em estudo (areia contaminada com petróleo e a areia após o processo de pirólise), foram realizadas análises termogravimétricas (TGA e DrTGA) para avaliar as cinéticas de degradação térmicas; análises imediatas (teor de umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo), para mensurar as respectivas composições; distribuição granulométrica, para examinar o ordenamento dos sólidos; matéria orgânica, com o intuito averiguar a respectiva carga de material na amostra; microscopia ótica, para verificar possíveis alterações superficiais e uniformidade entre as partículas; quantificação e identificação dos componentes presentes no petróleo através de um Cromatógrafo Gasoso com detector de Espectrometria de Massas quadrupolar (GC/qMS); FTIR para auxiliar na identificação de compostos.

#### **4.1.1 Análises termogravimétricas (TGA e DrTGA)**

Através das análises termogravimétricas é possível interpretar pontos onde ocorrem reações endotérmicas e exotérmicas, medindo taxas de perda ou ganho de

massa de diferentes materiais em função da temperatura (WENDLANDT, 1965). As análises foram realizadas com o auxílio de uma termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H, onde foi utilizado 10 mg da amostra, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura de 30 °C a 1000 °C e sob atmosfera inerte de 20 mL/min (gás nitrogênio).

#### **4.1.2 Análises imediatas**

As análises imediatas têm como objetivo ajudar na classificação do petróleo e ao uso que se destina. O princípio destas Análises consiste em determinar o teor de umidade, o teor de cinzas, o teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo (ROCHA; SIQUEIRA; SILVA, 2021).

##### **4.1.2.1 Teor de umidade**

O objetivo da verificação do teor de umidade é a determinação da porcentagem de água presente na amostra. Para isto realiza-se uma operação de secagem em uma amostra de massa conhecida, onde a temperatura e tempo de secagem dependem das características físico-químicas de cada material. A determinação analítica, é a razão entre a massa retirada durante a secagem e a massa inicial da amostra multiplicada por 100 (FORD, 1986).

Nos ensaios, foi adicionado em um béquer 15 g de amostra, e acondicionado em estufa por 12 horas, em uma temperatura de 100 °C. Em seguida o béquer foi acondicionado no dessecador por 40 min, para atingir a temperatura ambiente e não haver alteração na medição. Na sequência, a massa seca ( $M_{seca}$ ) foi mensurada e realizado o cálculo de umidade, conforme a Equação (1) (ABNT, 2016a).

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{M_{inicial} - M_{seca}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

#### **4.1.2.2 Teor de cinzas**

A determinação de cinzas tem como objetivo quantificar a matéria resultante oriunda da combustão da amostra (HUGOT, 1977). Sendo importante no projeto de fornalhas, além de classificar a qualidade do combustível quanto ao percentual de material inorgânico.

Para a determinação do teor de cinzas, em um cadinho de porcelana previamente aquecido na estufa por 24 horas e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente, foi pesado 1 g de amostra ( $M_{inicial}$ ). A amostra foi submetida a um aquecimento de 800 °C em uma mufla por um período de 3 horas, tempo suficiente para calcinação de toda matéria orgânica. A temperatura da mufla foi reduzida à 120 °C e o cadinho com as cinzas foi transferido para o dessecador até atingir a temperatura ambiente (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). As massas: inicial ( $M_{inicial}$ ) e final ( $M_{final}$ ), da amostra, foram utilizadas para determinar o percentual de cinzas, de acordo com a Equação (2).

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

#### **4.1.2.3 Teor de materiais voláteis**

O intuito desta análise é determinar a porcentagem de substâncias voláteis presentes na amostra, que ao serem submetidas a temperaturas ligeiramente abaixo do ponto de combustão, possam ser desprendidas no ambiente. Fato que deve estar contemplado no projeto da unidade pirolítica experimental, através da capacidade volumétrica do reator e tubulações, vedações e da seleção dos materiais de fabricação. As análises foram realizadas em cadinhos de porcelana previamente aquecidos em estufa e resfriados em dessecador a temperatura ambiente, onde foi pesado 2 g da amostra ( $M_{inicial}$ ). Os cadinhos foram colocados na mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 500 °C, onde permaneceram por 10 minutos. Após este período os cadinhos foram retirados e colocados em dessecador

por 1 hora e em seguida foram pesados -  $M_{final}$  - (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). O cálculo do teor de materiais voláteis seguiu a Equação (3).

$$\text{Materiais Voláteis (\%)} = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (3)$$

#### **4.1.2.4 Teor de carbono fixo**

Segundo Borsato et al. (2009), carbono fixo é o carbono que permanece no petróleo após a eliminação da umidade e dos materiais voláteis. Porém não representa a quantidade total de carbono presente na amostra, visto que parte do carbono é volatilizado na forma de hidrocarbonetos. O teor de carbono fixo (%) foi calculado da subtração entre o resultado do teor de cinzas e do teor de materiais voláteis já determinados, conforme a Equação (4).

$$\text{Carbono Fixo (\%)} = 100 - [\text{Cinzas (\%)} + \text{Materiais Voláteis (\%)}] \quad (4)$$

#### **4.1.3 Distribuição granulométrica**

Com o intuito de averiguar a distribuição granulométrica das amostras em estudo, foi utilizada a espectroscopia de difração a laser por meio do equipamento Mastersizer 2000 - Malvem. Onde, para mensurar o tamanho de uma partícula é utilizado o volume de uma esfera equivalente, podendo serem determinados os diâmetros de partículas dentro da faixa de 0,02  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ .

#### **4.1.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)**

Com o objetivo de avaliar os grupos funcionais presentes na superfície do material em estudo, bem como sua composição química, foram realizadas análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), conduzidas

em um espectrofotômetro modelo NICOLET iS10, abrangendo a região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e usando pastilhas de KBr como agente dispersante.

#### **4.1.5 Cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/qMS)**

Para a caracterização através da GC/qMS, foi realizada uma adaptação da Metodologia SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) disposta na ASTM D2007-19, a qual emprega o procedimento de cromatografia clássica de coluna aberta (SILVA, 2016). Os maltenos (petróleo desasfaltado) foram aferidos para uma concentração de 10 mg/mL e analisados em um GC/qMS (Shimadzu, modelo GCMS-QP2010-Ultra) de acordo com as condições apresentadas na Tabela 8. As análises foram realizadas no modo de varredura linear (SCAN) e no modo (SIM) para os compostos aromáticos utilizando-se uma faixa de 57 m/z.

**Tabela 8** - Condições utilizadas na análise cromatográfica.

<b>Variável</b>	<b>Condição</b>
Coluna	DB - 5MS (5% difenil, 95% dimetil polissiloxano), com 30 mX0,25 mmX0,25 $\mu\text{m}$
Programação de temperatura do forno	60 °C (3,0 min); 7 °C/min até 290 °C
Temperatura do Injetor	280 °C
Modo de Operação	Splitless - 1 mim
Gás de arraste	Hélio (99,999% de pureza)
Fluxo do gás de arraste	1,20 mL $\text{min}^{-1}$
Temperatura da Interface	290 °C
Volume de injeção	1 $\mu\text{L}$
Impacto de elétrons	70 eV

Fonte: Autor (2020).

#### **4.1.6 Matéria orgânica**

Os ensaios foram realizados, aplicando uma metodologia quantitativa de combustão, com a determinação de carbono como  $\text{CO}_2$ . Onde o material foi

previamente seco, em estufa, à temperatura de 105 °C, durante 24 h, e seguiu-se conforme a NBR 13600/1996 (ABNT, 1996; RIOS et al., 2017).

#### **4.1.7 Microscopia óptica**

A fim de possibilitar a visualização do contato sólido-líquido, das areias das Praias contaminadas com o petróleo e sua apresentação posterior ao processo de pirólise, foi aplicada a técnica de campo claro na microscopia das amostras. Para isto, utilizou-se um microscópio petrográfico, Modelo OPTICAM O600P, acompanhado de uma câmera digital de 18,3 Mega Pixel e acoplada a um computador com o Software OPTHD 3.7. Posteriormente, foram dirimidas as amostras a quantificação da área percentual afetada pelo contaminante (petróleo) nos grãos da areia, utilizando o método OTSU Dark.

#### **4.1.8 Toxicidade**

Primeiramente, a amostra da areia contaminada com petróleo, além das amostras obtidas após o processo de pirólise, nos níveis: inferior (-1; -1; -1), central (0; 0; 0) e superior (+1; +1; +1), passaram por um procedimento de lixiviação, conforme NBR 10005/2004 (ABNT, 2004b).

Em seguida, o ensaio ecotoxicológico foi realizado consoante a NBR 16530/2016 (ABNT, 2016b). Dessa forma, os cistos do microcrustáceo (*Artemia* sp.) foram eclodidos durante 48 horas, em água do mar (coletada em 20/09/2021, nas coordenadas: 9°35'02.7" S, 35°39'36.6" W - Praia de Garça Torta-AL), à temperatura de 25 °C, na ausência de luz.

Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução em diferentes tubos contendo 100 %, 50 %, 25 %, 12,5 % e 0 % (controle de água do mar) das amostras lixiviadas, com 10 náuplios do microcrustáceo em cada. Assim, os testes foram feitos em quadruplicata para cada concentração. Por fim, após 24 horas de tempo de ensaio, foram contabilizados os náuplios mortos e sadios em cada tubo.

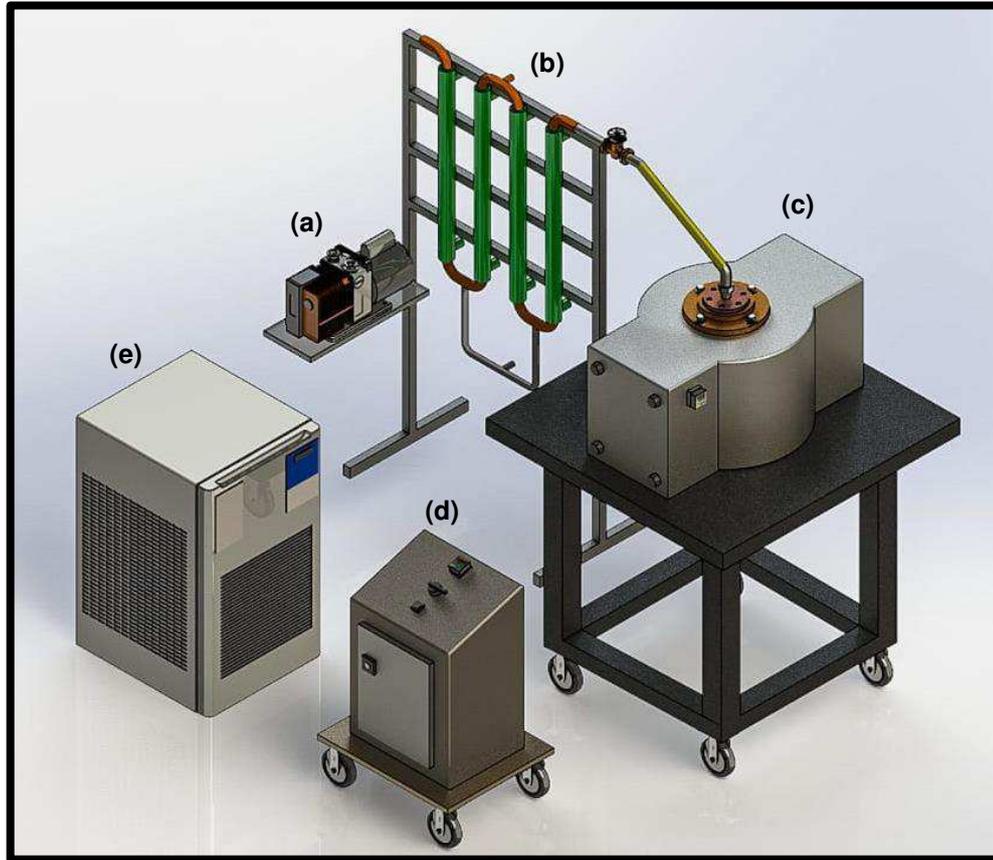
## **4.2 Unidade pirolítica experimental**

Através da unidade pirolítica experimental construída, foi avaliada a capacidade de remoção de contaminantes da areia coletada nas Praias, sendo o principal deles: o petróleo. Para isto, a unidade, apresentada na Figura 25, dispõe de um forno tubular, modelo JUNG de 1 kW - LT6 2010, aquecido por um conjunto de resistências elétricas que podem chegar a 1000 °C, dotado de controlador de temperatura e de taxa de aquecimento, modelo JUNG J400, com contador de consumo elétrico e um sistema de resfriamento independente através de um banho termostatizado, modelo TMQF Refrisat.

O sistema de refrigeração segue um arranjo, que permite a circulação de água fria através de quatro condensadores construídos em aço inox 316 e associados em contracorrente com os gases gerados do forno, onde estes últimos são liquefeitos e acumulados em recipientes de vidro.

Já os gases não condensáveis são succionados com o auxílio de uma bomba de vácuo, sendo uma parte coletada para caracterização e outra conduzida em contato com três soluções: a primeira contendo isopropanol 80 %, a segunda com peróxido de hidrogênio 3 % e a terceira composta de nitrato de potássio 0,02 mol/L, para captação de gases contaminantes da atmosfera (SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>).

**Figura 25** - Unidade pirolítica experimental - modelo: (a) bomba de vácuo; (b) condensadores; (c) forno tubular e reator de pirólise; (d) módulo de controle do forno; (e) banho termostatzado.



Fonte: Autor (2021).

### 4.3 Avaliação do Processo

Na avaliação do processo foi utilizado um planejamento fatorial, para balizar os ensaios e o estudo estatístico acerca dos fatores relevantes a determinística da remoção do contaminante da areia, o petróleo.

#### 4.3.1 Cálculo da Remoção de Óleo (%)

As diferenças de peso foram comparadas de acordo com as condições pirolíticas, e foram utilizadas para calcular a Remoção de Óleo (%), conforme a Equação (5).

$$\text{Remoção de Óleo (\%)} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{residual}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (5)$$

Onde,  $C_{inicial}$  e  $C_{residual}$  são as concentrações inicial e residual de petróleo, na areia contaminada (mg/kg), respectivamente.

### **4.3.2 Planejamento experimental**

Nos ensaios de pirólise foi utilizado um planejamento experimental  $3^k$ , onde as variáveis independentes foram: a temperatura, a taxa de aquecimento e o vácuo, esta última utilizada para constituição de um ambiente pobre em oxigênio. Entre parênteses estão os fatores codificados. A variável dependente foi a percentagem de remoção de óleo, ficando o planejamento total um  $3^3$ , com triplicata do ponto central, conforme disposto na Tabela 9.

**Tabela 9** - Identificação de fatores utilizados no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis		
	(-1)	(0)	(+1)
Temperatura (°C)	400	500	600
Vácuo (KPa)	0	10	20
Taxa de Aquecimento (°C/min)	10	20	30

Fonte: Autor (2020).

Na pirólise do material, foram estudadas previamente a influência dos fatores de processo: temperatura (400, 500 e 600 °C), taxa de aquecimento (10, 20 e 30 °C/min) e vácuo (0, 10 e 20 KPa), frente ao efeito da Remoção de Óleo (%). Para isto foram fixados o tempo de residência de 60 minutos, a massa da amostra de 20 g e a temperatura de 6 °C para o banho termostatizado, a fim de manter uma padronização no âmbito experimental, minimizando a ação de possíveis interferentes no processo.

A faixa operacional da temperatura de estudo foi apontada nas análises termogravimétricas, a qual apresentou a conversão termoquímica na ordem de 400 a 600 °C, além da possibilidade de investigação de condições diversas na pirólise. Enquanto que, os valores para o vácuo e a taxa de aquecimento foram obtidos da literatura pertinente (LEE et al., 2018; MA et al., 2017; MA; LI, 2012).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

### **CAPÍTULO V**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados oriundos da pesquisa sobre a areia contaminada com petróleo, além do detalhamento proveniente da investigação experimental, da aplicação tecnológica de pirólise para mitigar os impactos ambientais.

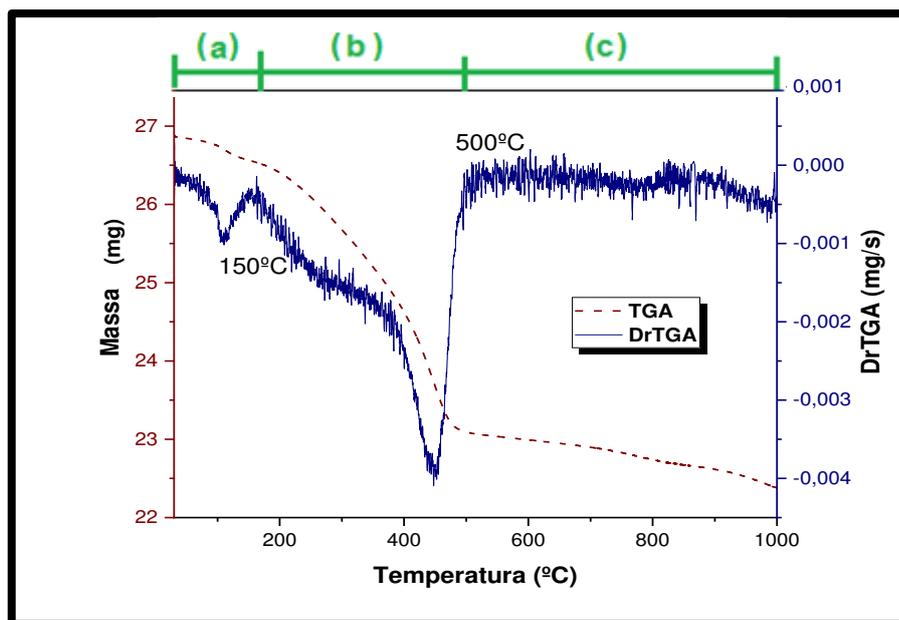
### 5.1 Caracterização da areia

Após a pirólise, foi aplicada a mesma metodologia empregada na caracterização da areia antes do processo, para fins de comparação das espécies presentes.

#### 5.1.1 Análises termogravimétricas (TGA e DrTGA)

Na Figura 26 foi concernido o gráfico da perda de massa em função da temperatura - TGA - e o gráfico da análise térmica diferencial em função da temperatura, DrTGA. O objetivo dos estudos do comportamento térmico, na amostra de areia contaminada com petróleo, foi constatar os patamares de perdas de massa, e as transformações de fase em função da temperatura, para assim auxiliar na construção e operação da unidade experimental de pirólise.

Figura 26 - Análises termogravimétricas da areia contaminada com petróleo.



Fonte: Autor (2020).

Através da interpretação do comportamento térmico da areia contaminada com petróleo, observa-se que a perda acentuada de massa se concentrou na faixa de 150 a 500 °C. Também revelando, nesta faixa, cerca de 13 % de perda de massa, a qual fora atribuída ao contaminante, fato que revela uma consonância com a pirólise de petróleo (KANG et al., 2020).

A partir dos 500 °C não foi observada relevância da perda de massa, evidenciando a remoção da fração orgânica contida na areia contaminada com petróleo. Sendo as regiões: (a) até 150 °C - zona de evaporação da umidade; (b) 150 a 500 °C – zona de conversão da matéria orgânica e (c) acima de 500 °C – zona onde ocorre pouca expressividade das variações de perda de massa e de sua respectiva taxa (KIM et al., 2019).

### **5.1.2 Análises imediatas**

São apresentadas na Tabela 10, as quantificações dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo das amostras das areias: contaminada por petróleo e após o processo de pirólise.

**Tabela 10** - Análises imediatas das areias.

Análise	Areia contaminada	Areia após a pirólise
Umidade (%)	2,17±0,03	0,00±0,03
Cinzas (%)	83,63±0,03	99,14±0,03
Material Volátil (%)	4,38±0,03	0,00±0,03
Carbono Fixo (%)	9,82±0,03	0,86±0,03

Fonte: Autor (2020).

A umidade, presente na amostra da areia contaminada, revela que o material está relativamente seco, sendo obtido o valor de 2,17 ± 0,03 %. E, ao concatenar ao teor de material volátil, sugere que a amostra sofreu ação de intemperismo. Para a pirólise, segundo (ZACHARIAS; GAMA; FORNARO, 2021),

o teor de umidade, afeta de forma negativa o rendimento e a qualidade dos compostos formados, pois quanto maior for o teor de umidade, maior será o gasto de energia durante a etapa da secagem e separação físico-química dos produtos desenvolvidos.

O teor de cinzas, da amostra de areia após a pirólise foi superior a obtida antes do processo, fato que deve ser contemplado nos cálculos de projetos de fornos, contudo está conforme esperado no processo de descontaminação utilizado, além da secagem do material, pois o estudo advém de um processo térmico. Ainda no teor de cinzas, é possível verificar a dimensão das análises elementares, na composição das amostras de areia neste estudo, pois este tipo de análise refere-se ao material inorgânico presente (cinzas).

Ao comparar os teores de voláteis e de carbono fixo, das amostras na Tabela 10, foi observado que o processo pirolítico desempenhou um papel fundamental na extração dos compostos carbonáceos. A diminuição foi completa, para o material volátil, restando apenas  $0,86 \pm 0,03$  % de carbono fixo na areia após a pirólise, a saber, sugerindo a recomposição do patamar originário da areia das Praias.

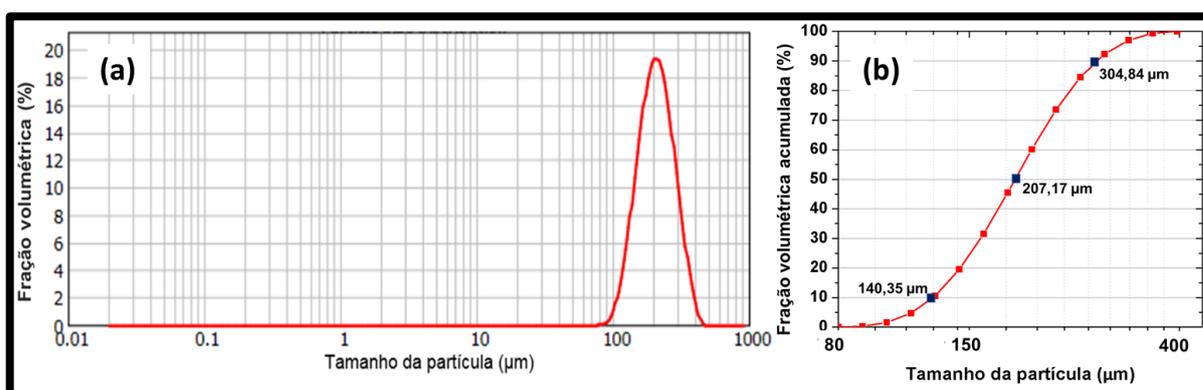
Esta condição revela duas possibilidades: a primeira, apresenta um material com acentuada diminuição de petróleo, fato que vai de encontro com o almejado nesta pesquisa; a segunda, que o produto gerado não se inclina a ser utilizado como fertilizante, uma vez que para tal finalidade, o material tem que ser passível de carbonização, ou seja, ao ser submetido à degradação térmica deve manter uma quantidade significativa de carbono fixo (LUO et al., 2019).

Todavia, o teor de carbono fixo, não é um fator determinante, a ser reincorporado ao solo de origem, visto que suas características se mantiveram similares a amostra de areia sem o derramamento de petróleo ou mesmo, da possibilidade de desbravar novas fronteiras às aplicações, quer sejam no âmbito industrial, ambiental ou outras possíveis concepções ao produto (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996).

### 5.1.3 Distribuição granulométrica

A dispersão granulométrica, na Figura 27, apresenta o tamanho da partícula em função dos intervalos de distribuição, especificando a quantificação volumétrica, que compõe a amostra representativa utilizada na análise.

Figura 27 - Gráfico de distribuição granulométrica.



Fonte: Autor (2020).

Foi observado, através da Figura 27 (b), que na amostra de areia contaminada com petróleo: 10 %, 50 % e 90 % da distribuição granulométrica apresentou, respectivamente, os diâmetros máximos de 140,35 μm, 207,17 μm e 304,84 μm. Enquanto que o intervalo granulométrico da areia foi de, aproximadamente, 80 a 400 μm, sendo a maior fração volumétrica de 19,62 %, equivalente ao tamanho de partícula de 200 μm, como apresentado na Figura 27 (a). O que aufere, similitude aos estudos elaborados por Gatt (2021), sobre tamanho de partículas de areia costeira.

Vale mencionar, a possibilidade de agregação de partículas no material contaminado com petróleo. Devido ao seu potencial característico de aglutinação interatômico, associado à polaridade, viscosidade e demais propriedades pertinentes (SALIMNEZHAD; SOLTANI-JIGHEH; SOORKI, 2021).

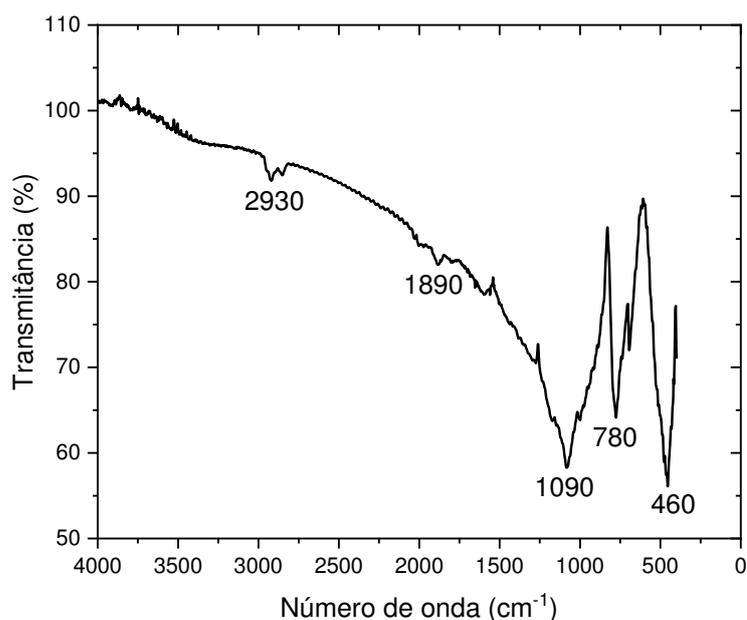
A respeito da aplicação granulométrica no processo pirolítico, Hanandeh; Albalasmeh e Gharaibeh (2021), realizou ensaios em biomassas, Santos et al. (2019) observou o efeito da granulometria do carvão, e Popa e Onutu (2016) dirimiu esforços

à explicação de fenômenos térmicos sobre o solo. Sendo constatada uma convergência nos resultados obtidos, possivelmente, em função de uma maior área superficial e uma menor resistência ao transporte de calor e massa, oriundos do menor tamanho de partícula.

#### **5.1.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)**

Na Figura 28 é apresentado o espectro de absorção na região do infravermelho para a areia contaminada com o petróleo. Analisando o espectro ilustrado, pode-se destacar a presença das bandas em 2930, 1890, 1090, 780 e 460  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 28** - Espectro de FTIR da areia contaminada com petróleo.



Fonte: Autor (2020).

O espectro de FTIR da areia contaminada com petróleo, Figura 28, apresenta as mesmas bandas características resultantes de movimentos de deformação axial, típicos de ligações C-H, N-H e O-H, quando revela sua frequência de 2930  $\text{cm}^{-1}$ . Estas faixas são representativas de grupos funcionais como parafinas e olefinas, além de ácidos carboxílicos e aromáticos. O número de onda de 1890  $\text{cm}^{-1}$ , sugere uma forte

presença de cloridratos, um tipo de grupamento funcional normalmente oriundo da associação do petróleo com a água do mar, a saber, uma base orgânica ligada ao íon cloreto (BRUICE, 2010; CUNHA et al., 2019).

Na qualificação dos grupamentos, referente a  $1090\text{ cm}^{-1}$ , existe a expectativa da presença de éteres, aldeídos, cetonas, anidridos, aminas, sulfatos e fosfatos iônicos, sulfonas, compostos com flúor (saturados e insaturados), compostos nitrosos e alguns ésteres, como ftalatos e benzoatos. O que revela uma provável gama de compostos presentes no petróleo, além da possível epifania de ser um material potencialmente tóxico ao homem e ao meio ambiente (ALLINGER et al., 1978; MUTHUKAMALAM et al., 2017).

A absorção na região de  $700\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$  é associada às vibrações de deformações angulares de N-H e C-H, correspondendo a apresentação de bandas fortes de hidrogênio vinílico. Solomons (2012) comenta que na maioria dos casos, a posição da banda pode ser alterada por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos substituintes. De maneira mais distintiva, na frequência de  $760\text{ cm}^{-1}$ , é plausível constatar também, a presença de aromáticos, compostos de silício e de cloro, aminas primárias e alguns fosfatos covalentes. Madhubashani et al. (2021) corrobora tais grupamentos à disposição de material orgânico (petróleo) ao contato com o solo. Ademais, é conhecido o percurso – através do mar - realizado pelo contaminante, até seu contato com a areia da praia, o que apresentou a possibilidade de diversas interações físico-químicas nos âmbitos aos quais foi posto em contato.

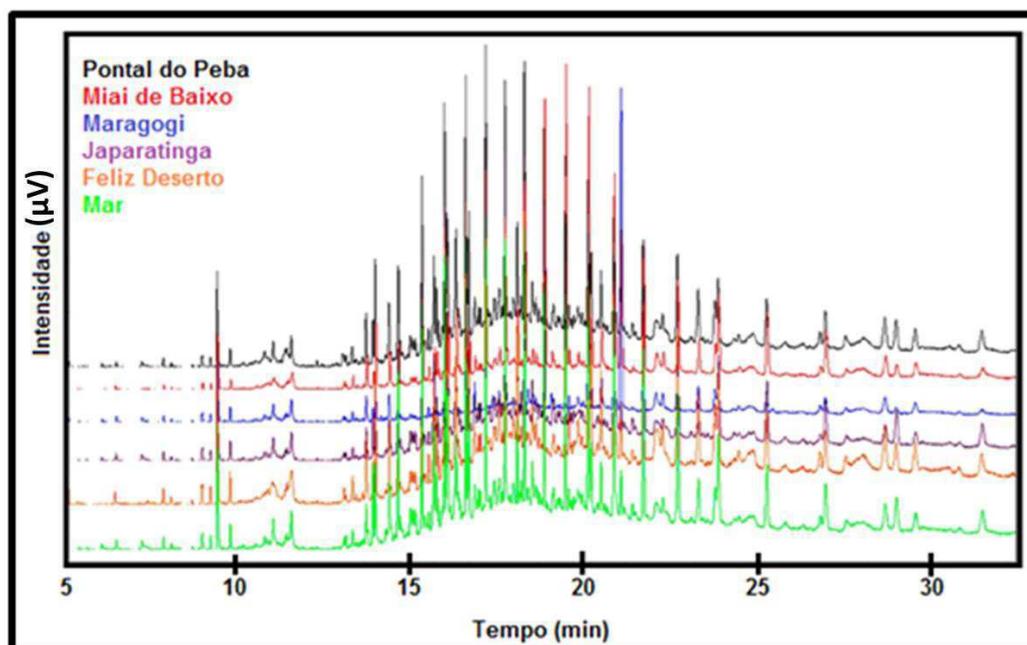
Em bandas abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$  as vibrações de alongamento (deformações angulares C-H) são atribuídas aos compostos halogêneos orgânicos e aos compostos inorgânicos. Dentre elas, constatada na frequência de  $460\text{ cm}^{-1}$ , a maior probabilidade de revelação de grupos aromáticos e sulfatos iônicos - compostos de enxofre e oxigênio (GUZMÁN-OSORIO et al., 2020).

### **5.1.5 Cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG/qMS)**

Foi analisado, individualmente e utilizada a razão massa/carga de  $57\text{ m/z}$ , o petróleo, coletado em contato com a areia, proveniente de cinco praias alagoanas

(Pontal do Peba, Miai de Baixo, Maragogi, Japaratinga e Feliz Deserto). Adido a isso, foi examinado o petróleo coletado no mar, disponibilizado pela Marinha do Brasil, no mesmo período de coleta das amostras de areia (disposto no capítulo Materiais e Métodos), sendo apresentado o perfil cromatográfico na Figura 29.

**Figura 29** - Comparação do perfil cromatográfico dos petróleos coletados no litoral alagoano.



Fonte: Autor (2020).

Por intermédio da Figura 29, foram constatadas semelhanças entre os perfis cromatográficos. Tais similitudes indicaram que estes petróleos, obtidos de diferentes locais, possuem uma identidade em comum. Revelando se tratar, provavelmente, do mesmo episódio de derramamento no mar. Conquanto, a presença de pequenas distorções entre as intensidades, sugerem a ação do intemperismo ao qual foram sujeitas, singularmente, cada amostra.

Ao aplicar a Metodologia adaptada ASTM D2007-19 (SARA), na segregação das fases, e posteriormente, a aplicação da técnica da CG/qMS, foi obtido um teor de  $13,0 \pm 0,1$  % de petróleo presente na areia contaminada (SILVA, 2016). Na identificação dos compostos constituintes, foi possível verificar a presença de compostos formados pelos hidrocarbonetos: Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos (BETXs), além de

hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). A revelação de tais componentes, atua eufonicamente aos resultados obtidos na análise de FTIR – onde houve uma inclinação à presença de grupos funcionais nocivos ao o homem e ao meio ambiente.

Kristensen; Johnsen e Christensen (2021) obtiveram composição semelhante ao petróleo obtido do derramamento em Ahvaz (Sudoeste do Irã). Outros acidentes ocorridos no mar, com posterior contaminação da costa, apontaram a presença de constituintes análogos e resilientes derivados do petróleo, no meio ambiente, mesmo após anos à circunstância da efusão. O que externa uma morosa degradação dos contaminantes, à custa, exclusiva, da natureza (FINGAS, 2011, 2015, 2017).

### **5.1.6 Matéria orgânica**

Para a quantificação da Matéria Orgânica (MO) foi utilizada a metodologia NBR 13600/1996 e as análises foram realizadas em triplicata (ABNT, 1996). Os valores obtidos das análises da matéria orgânica estão dispostos na Tabela 11.

**Tabela 11** - Matéria Orgânica das amostras das areias.

<b>Identificação</b>	<b>Teor de Matéria Orgânica (%)</b>
Areia contaminada	13,0±0,1
Areia após a pirólise	0,8±0,1

Fonte: Autor (2019).

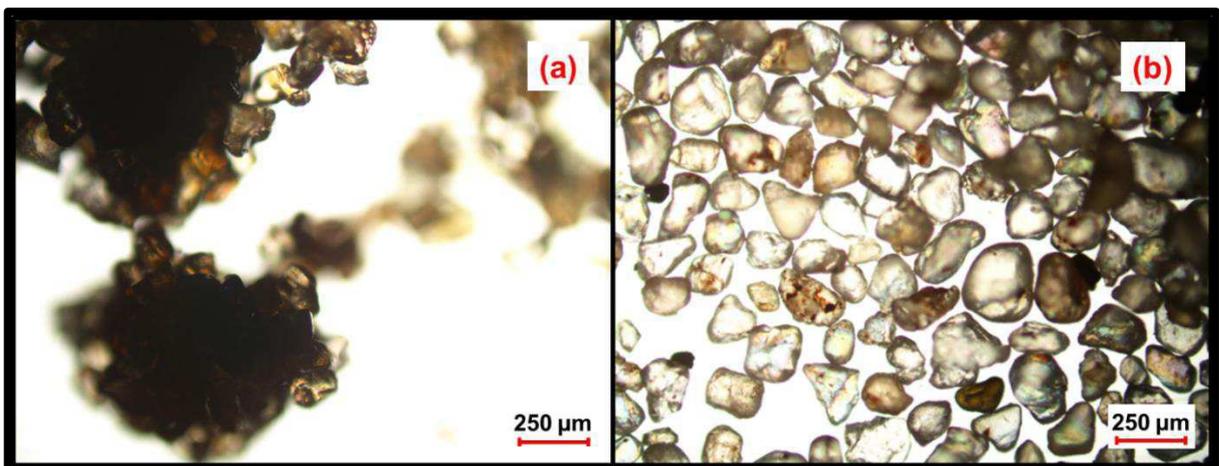
Foi obtido um teor  $13,0 \pm 0,1$  % de matéria orgânica presente na areia contaminada com petróleo, revelando assim o potencial do poluente a ser mitigado nos estudos, com a aplicação do processo pirolítico. Também, foi constatado que a matéria orgânica, presente na areia, está diretamente ligada a contaminação com petróleo. Além disso, houve consonância dos resultados das pesquisas de teor de matéria orgânica aos apresentados nas análises imediatas e na cromatografia. Conquanto, é apresentada a possibilidade de aplicar esta análise - MO - no estudo de

descontaminação da areia, com o intuito de avaliar a remoção deste contaminante, tendo em vista, que houve reprodutibilidade dos resultados, por intermédio de diferentes processos de pesquisa.

### **5.1.7 Microscopia óptica**

A aplicação da técnica de campo claro, nas micrografias da Figura 30, foi empregada na visualização das amostras: (a) areia contaminada com petróleo e (b) areia após o processo de pirólise.

**Figura 30** - Imagens microscópicas da areia.



Fonte: Autor (2020).

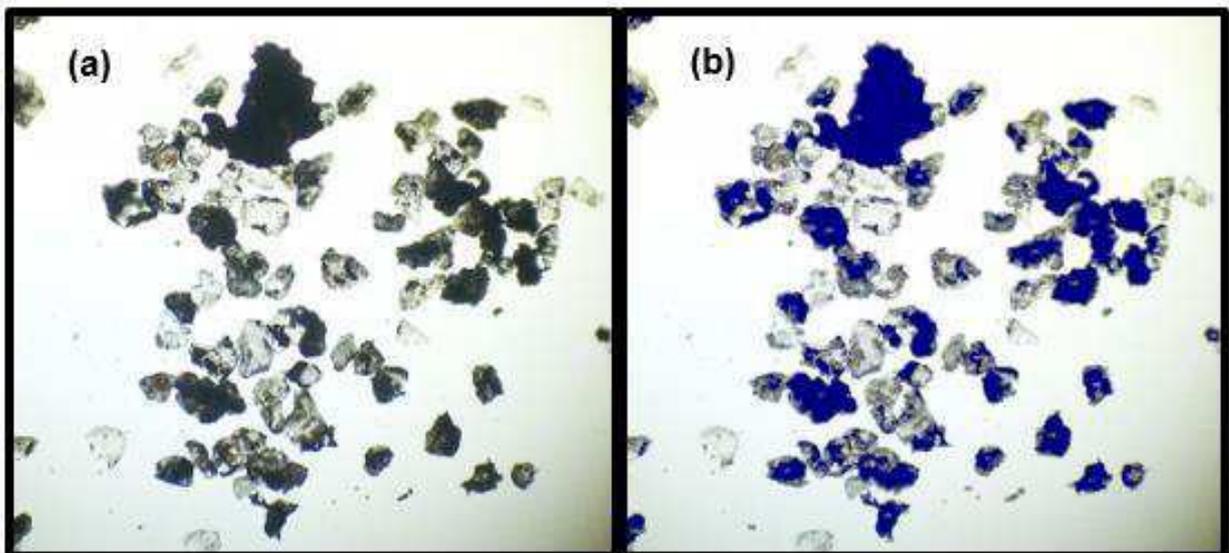
É possível observar, na Figura 30 (a), o comportamento resultante da agregação das partículas na interação petróleo-areia, obtido das amostras coletadas nas Praias. O mesmo é apresentado através de uma relação interatômica entre a superfície de contato do sólido e a dispersão do líquido, admitindo sua respectiva molhabilidade. Conduta a qual revela que o óleo ficou envolto das partículas de areia, sendo uma parte aderida, na superfície dos grânulos. Contudo, a explicação deste fenômeno sugere a utilização do meio propagação empregado (derramamento no mar) até o contato com a areia das Praias, além da composição físico-química, do petróleo, e das condições climáticas, ao qual ele foi submetido.

De acordo com estudos de Yan et al. (2018) e López et al. (2019), a areia costeira apresenta uma baixa porosidade, sendo os silicatos seus principais constituintes. E, devido à ação de forças intermoleculares de adesão, foi proposto que esta contaminação, nas amostras coletadas das Praias, se revela como sendo intersticial, entre os grãos de areia. Ou seja, ao ser sugerido um leito formado pela areia, o petróleo foi conduzido pelos espaços intergranulares. No entanto, isso não elimina a possibilidade de permeabilidade de petróleo ou de seus componentes para estratificações mais profundas do solo e reservas aquáticas na subsuperfície (ROMÁN-SIERRA; MUÑOZ-PEREZ; NAVARRO-PONS, 2014).

Na Figura 30 (b), foi exposto o material obtido do processo pirolítico de descontaminação da areia, onde é possível constatar uma redução superficial do petróleo, sob grãos. Também mostra, nas partículas mais escuras, o resultado do processo de metaformização, o qual, os fragmentos de quartzo (silicatos) foram submetidos, com a aplicação da técnica de pirólise.

Foi empregada, Figura 31, o Método OTSU Dark, de segmentação e contagem da imagem de interesse, visando dispor de mais um artifício científico no processo de avaliação do presente estudo de descontaminação da areia (OTSU, 1979).

**Figura 31** - Aplicação da técnica de segmentação e contagem na areia.



Fonte: Autor (2020).

Na análise apresentada na Figura 31, seguindo o referido Método, foi obtida uma área que sugere uma dispersão de 12,89 % de uma superfície escura sob a região contendo os grãos da areia. O que sinaliza uma equidade em relação aos resultados auferidos de teor de petróleo (cromatografia) e teor de matéria orgânica, revelando-se promissor à avaliação da pesquisa de pirólise por intermédio do processamento de imagens.

### **5.1.8 Toxicidade**

Para o teste de toxicidade aguda das amostras (ABNT, 2016b), foi investigada a exposição do microcrustáceo (*Artemia* sp.) aos lixiviados (ABNT, 2004b), obtidos das amostras em estudo. Na Figura 32, está disposto o meio contendo os náuplios eclodidos de *Artemia* sp.

**Figura 32** - Náuplios eclodidos de *Artemia* sp.



Fonte: Autor (2021).

Os resultados obtidos no teste de toxicidade aguda, após 24 h, estão expressos na Tabela 12.

**Tabela 12** - Mortalidade de *Artemia* sp. em diferentes proporções dos lixiviados.

Amostras	Mortalidade em diferentes proporções dos lixiviados (%)			
	100 %	50 %	25 %	12,5 %
Água do Mar (controle)	0,0	-	-	-
Areia contaminada	40,0±8,2	25,0±5,8	22,5±5,0	12,5±5,0
Areia após a pirólise (-1; -1; -1)	17,5±5,0	7,5±5,0	0,0	0,0
Areia após a pirólise (0; 0; 0)	0,0	0,0	0,0	0,0
Areia após a pirólise (+1; +1; +1)	0,0	0,0	0,0	0,0

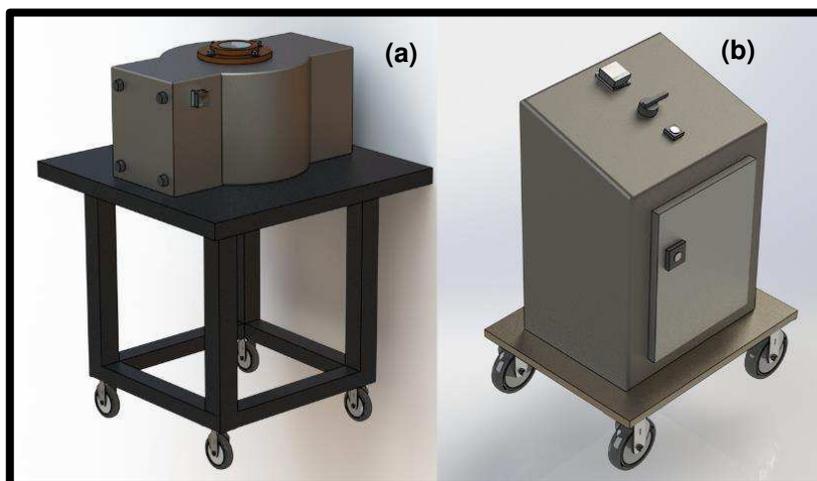
Fonte: Autor (2021).

Através da Tabela 12 foi evidenciado um percentual de mortalidade, na ordem de  $40,0 \pm 8,2$  % da população do microcrustáceo, ao ser empregado o lixiviado da areia contaminada com petróleo sem diluição. Os resultados, das amostras obtidas após o processo de pirólise, reverberaram a eficiência quanto à remoção do contaminante. Onde se destacaram os ensaios utilizando os níveis: central (0; 0; 0) e superior (+1; +1; +1), os quais não apresentaram efeitos tóxicos à espécie de estudo.

## 5.2 Unidade pirolítica experimental

Na Figura 33, estão dispostos os principais componentes da unidade pirolítica. A apresentação por partes norteia a construção da Unidade, sendo informado os detalhes construtivos e funcionais, para a operação de pirólise da areia contaminada.

**Figura 33** - Componentes da unidade pirolítica: (a) forno tubular e (b) módulo de controle do forno.



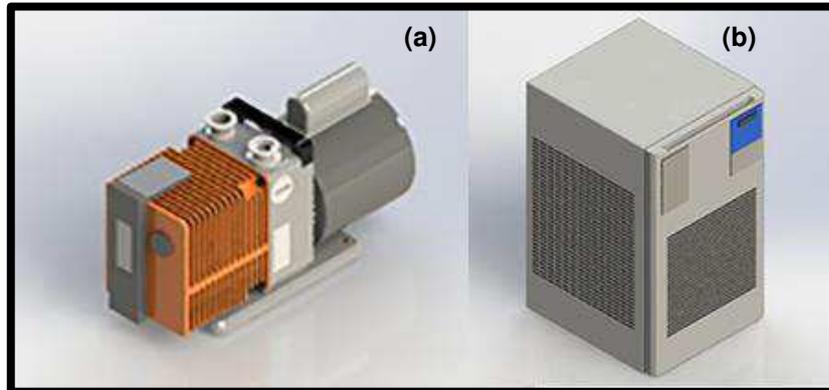
Fonte: Autor (2021).

O forno tubular, Figura 33 (a), foi dotado de um refratário cerâmico de 130 mm de espessura, revestido de uma camada com 70 mm de lã de rocha e uma carcaça construída em aço escovado, com 2,5 mm de espessura. O mesmo foi posicionado verticalmente, para acomodar o reator na mesma direção e, conseqüente, permitir as bateladas de pirólise, em leito fixo. Ao redor do forno foram dispostas, quatro resistências elétricas associadas em paralelo, de 250 W cada uma.

O módulo de controle do forno, Figura 33 (b), foi composto de dois controladores (proporcional, integral e derivativo), supridos por termopares Tipo E. Sendo estes elementos iniciais da malha, posicionados no interior do reator e no âmbito entre as resistências e a área externa do reator. Para o controle de temperatura foi utilizada a aquisição de dados do termopar no interior do reator, sendo o externo, utilizado para a verificação da integridade das resistências elétricas. A alimentação da Unidade foi monofásica (220 V) e na programação, do Módulo, existiam opções de comando sobre a temperatura final de pirólise, o tempo de residência e a taxa de aquecimento.

Na Figura 34, foram apresentados equipamentos auxiliares que sucederam a incorporação à unidade pirolítica experimental, como forma de propiciar o estudo da descontaminação da areia das Praias.

**Figura 34** - Componentes da unidade pirolítica: (a) bomba de vácuo e (b) banho termostaticado.

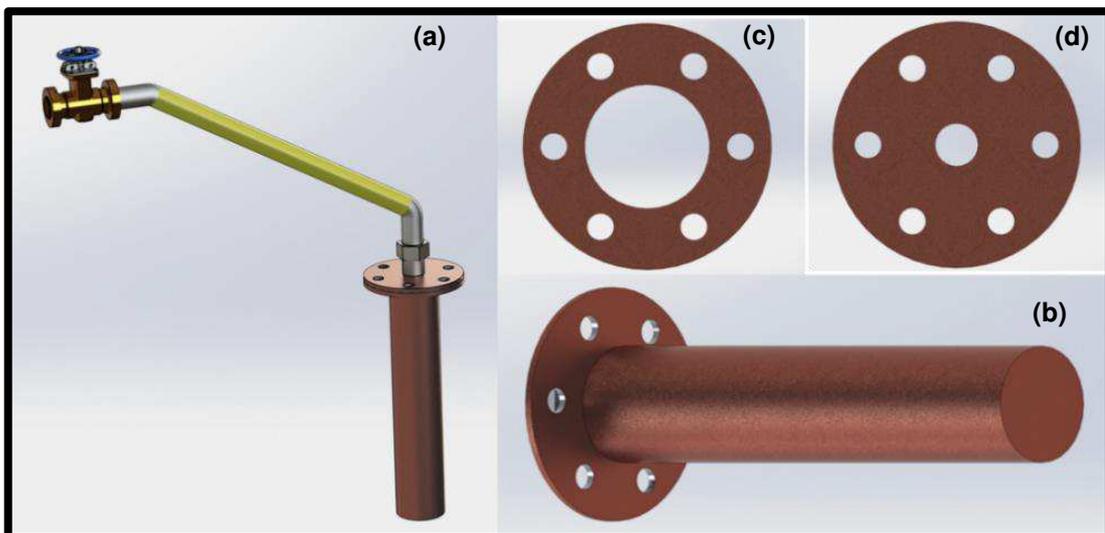


Fonte: Autor (2021).

A bomba de vácuo adicionada à Unidade, Figura 34 (a), foi do tipo de palhetas deslizantes, a qual foi escolhida devido à sua estabilidade na pressão de operação, com capacidade de  $\frac{1}{4}$  cv e -40 KPa. Já o banho termostaticado, Figura 34 (b), foi operado à temperatura de 4 °C, em circuito fechado de água, na vazão até 100 L/h.

Na Figura 35, foi exteriorizado o reator da unidade pirolítica experimental, sendo este, confeccionado exclusivamente para atender o presente estudo. E, posto à prova desde a concepção, operação, manutenibilidade e segurança, até a possibilidade de reprodução em aumento de escala.

**Figura 35** - Componentes da unidade pirolítica: (a) reator de pirólise e (b), (c) e (d) flanges.



Fonte: Autor (2021).

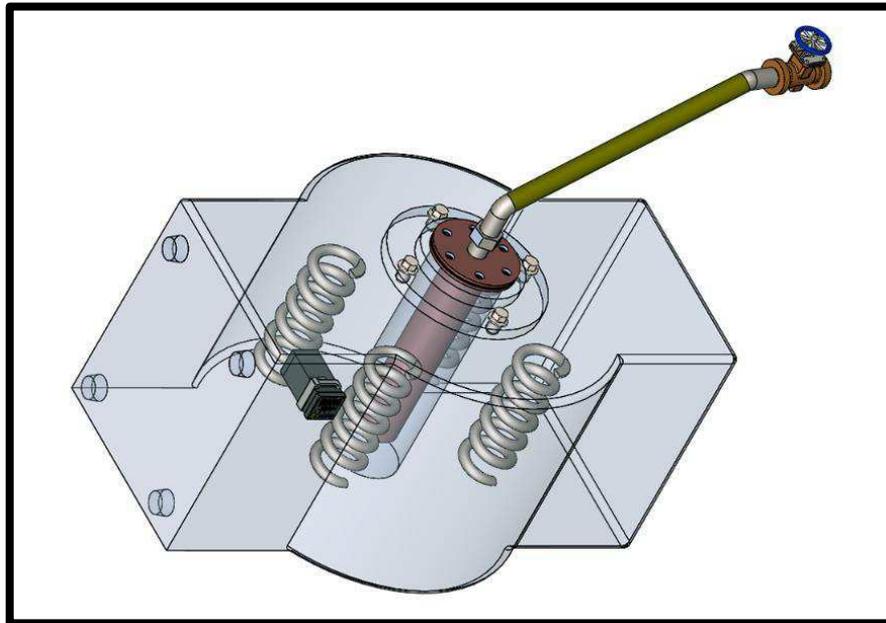
O reator de pirólise, foi integralmente construído em aço inox (ASTM A-312 Grau 316), assim como a tubulação que o interliga aos condensadores, Figura 35 (a). Sua capacidade projetada foi de 1,1 L, massa de 5,0 kg e resistente a uma pressão interna de 73,7 MPa.

Na confecção do reator, foi utilizada uma tubulação de 2½”, segundo a ANSI/ASME B36.19, série 80S. A qual foi soldada nas extremidades, utilizando o processo MIG em 45º (arame de solda: inox ER 308 LSI com diâmetro de 0,80 mm, em mistura de 94 % Ar<sub>2</sub> e 6 % CO<sub>2</sub>), a um flange com 2½” de diâmetro, cego, ANSI B16.5, face lisa, classe de pressão 300#, ASTM-A-312 Grau 316, para tubos série 80S (ANSI/ASME B36.19), em uma terminação - Figura 35 (b).

Na outra extremidade, soldada a um flange com 2½” de diâmetro, de pescoço (WN), ANSI B16.5, face com ressalto (RF) de acabamento ranhurado concêntrico, classe de pressão 300#, ASTM-A-312 Grau 316, para tubos série 80S (ANSI/ASME B36.19), contendo seis furos passantes, simetricamente distribuídos, para a fixação da tampa do reator – conforme Figura 35 (c). Foi manufaturado ainda, um terceiro flange (tampa do reator), Figura 35 (d), com dimensões similares ao flange com abertura concêntrica, à exceção do diâmetro do furo homocêntrico, que passou a ser de 18,38 mm, para acomodar uma união de ½”, ligada por solda.

Para a vedação da tampa do reator, Figura 35 (d), foi empregada uma gaxeta de seção quadrada, grafitada, com 10 mm<sup>2</sup> de seção transversal e 210 mm de comprimento, a qual foi fixada com o auxílio de seis parafusos sextavados (M8X1,25X40), com porcas (M8X1,25X6,8) e arruelas de pressão (3/8”X0,094), sendo duas para cada parafuso, a saber, uma para o espaço entre o parafuso e a tampa e outra, entre a porca e o flange soldado ao reator. Na Figura 36 é apresentada a disposição do reator no interior do forno pirolítico.

**Figura 36** - Visualização do reator no interior do forno.

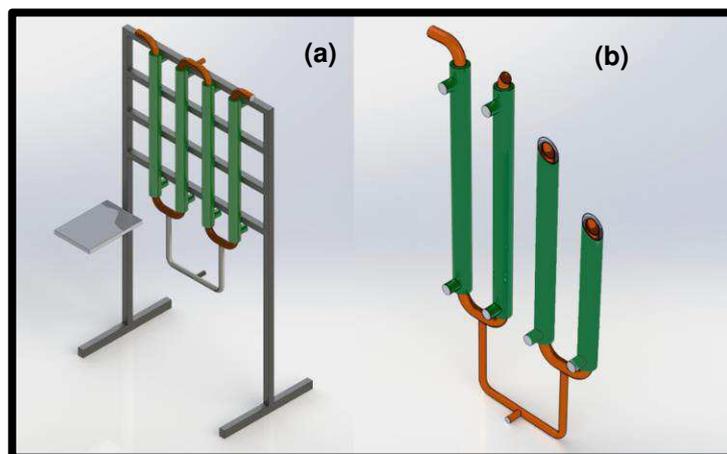


Fonte: Autor (2021).

A idealização da tubulação de  $\frac{1}{2}$ " , segundo a ANSI/ASME B36.19, série 80S, que interligou o reator aos condensadores, Figura 36, foi na mesma metalurgia do reator, sendo concebida com um comprimento de 400 mm. Nela, conexões de  $\frac{1}{2}$ " de diâmetro como niples (4 unidades), joelhos  $45^\circ$  (2 unidades) e união (1 unidade), além de uma válvula gaveta, foram adicionadas (ligações rosqueadas) a fim de possibilitar a operação e manutenção da unidade pirolítica. A qual se mostrou eficaz estruturalmente e permitiu o fluxo de gases exauridos do reator, com a possibilidade de inexpressivas perdas de carga e interações térmicas com o ambiente externo, evitando assim mudanças de fases e/ou obstruções na tubulação.

Os condensadores, Figura 37, foram fabricados para possibilitar a mudança de fase entre os gases condensáveis, provenientes da reação de pirólise (reator), por intermédio do câmbio térmico com a água gelada, oriunda do banho termostatzado, liquefazendo-os.

**Figura 37** - Componentes da unidade pirolítica: (a) condensadores e (b) tubos concêntricos.



Fonte: Autor (2021).

A disposição dos condensadores foi vertical, Figura 37 (a), montados sob uma estrutura metálica a uma altura de 1 m do solo, o que permitiu uma angulação em 45° da tubulação de saída do reator, almejando a minimização da formação de acúmulos, além de uma melhor ergonomia durante a operação da Unidade. Para a interação energética entre os fluidos, gases da pirólise e a água gelada, foi aplicado um arranjo contracorrente, conquanto, a distribuição da alimentação e da saída do sistema de água gelada foram paralelas nos quatro trocadores de calor duplo tubo.

Para construção dos trocadores de calor, foram utilizados dois tubos, em aço inox (ASTM A-312 Grau 316): um de 3/4", segundo a ANSI/ASME B36.19, série 40S; outro de 2", segundo a ANSI/ASME B36.19, série 80S. Ambos com 800 mm de comprimento. E, como flanges, para selar a região entre tubos, foram utilizadas oito arruelas, com faces lisas (M24X5,6). Para isto, foram empregados os mesmos materiais e técnica para as soldas do reator, na interligação entre tubos, flanges e conexões, conforme disposto na Figura 37 (b).

Foram adicionadas conexões aos condensadores, Tabela 13, afim de interligar o circuito de gases da pirólise, em forma de serpentina, permitindo o direcionamento do material liquefeito aos recipientes de vidro, responsáveis pelo seu acondicionamento. Também foi delineada uma tubulação de PVC, com diâmetro nominal de 25 mm, segundo a NBR 5648/1999, de 3500 mm de comprimento, entre os condensadores e o banho termostatizado, compondo o circuito da água gelada (ABNT, 1999).

**Tabela 13** - Conexões dos condensadores e da tubulação do circuito de fluido frio.

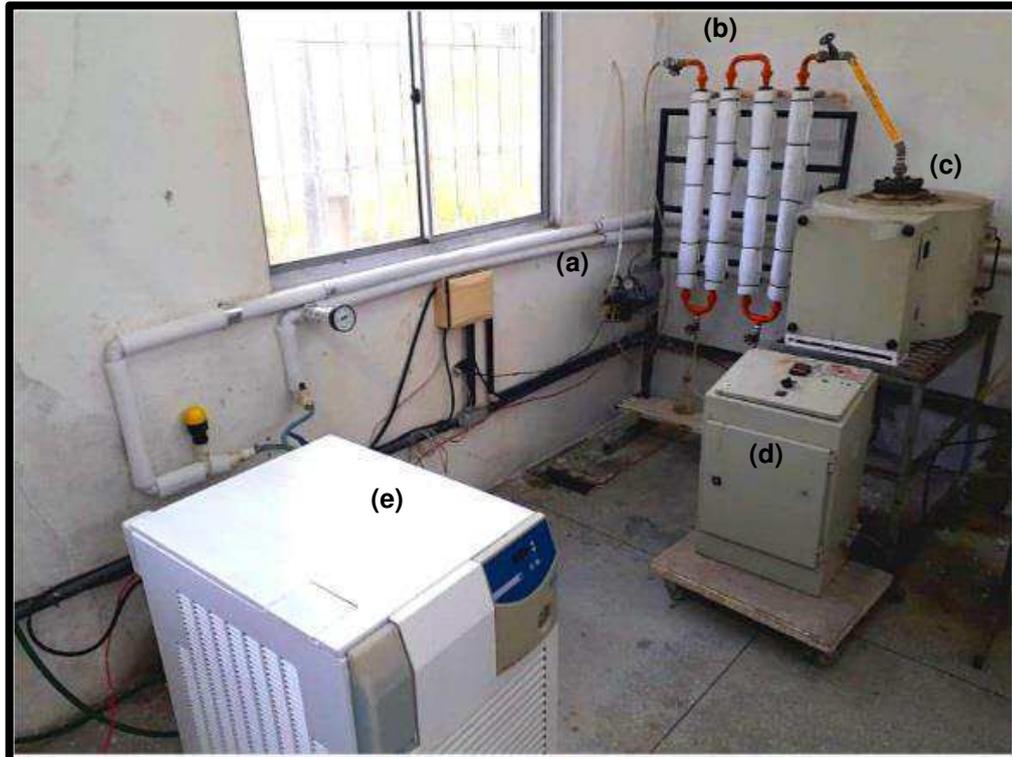
<b>Identificação (diâmetro de 1/2")</b>	<b>Condensadores (unidades)</b>	<b>Tubulação do circuito de fluido frio (unidades)</b>
União	10	4
Curva 90º	8	-
Niple	2	16
Válvula gaveta	2	-
Tê	2	6
Niple rabo-de-tatu com rosca macho	2	4
Joelho 90º	-	14
Luva	-	4
Válvula de retenção de portinhola	-	1
Válvula reguladora de pressão	-	2
Válvula gaveta	-	2

Fonte: Autor (2020).

Sendo 15,51 kg, a massa do conjunto de troca térmica, e  $0,11 \text{ W/}^\circ\text{C}\cdot\text{m}^2$ , o coeficiente global de transferência de calor. Outrossim, para o circuito do fluido quente, o volume total dos trocadores de calor foi de 0,94 L, com uma área de troca de calor equivalente a  $0,20 \text{ m}^2$  e, no circuito do fluido frio, 5,32 L e  $0,50 \text{ m}^2$ . Ademais, foi acrescentado ao referido sistema, um isolamento térmico blindado de polietileno com 10 mm de espessura, a fim de mitigar perda de calor do ambiente para o fluido frio. Fato que incitaria na diminuição da taxa de transferência de calor, com os gases provenientes do reator de pirólise.

Após o agrupamento dos equipamentos, tubulações e acessórios, a unidade pirolítica experimental, apresentada na Figura 38, ficou propensa aos estudos de descontaminação das areias das Praias.

**Figura 38** - Unidade pirolítica experimental - real: (a) bomba de vácuo; (b) condensadores; (c) forno tubular e reator de pirólise; (d) módulo de controle do forno; (e) banho termostatzado.



Fonte: Autor (2021).

Para estes estudos, medidas administrativas de segurança foram adotadas, como isolamento e restrição de acesso da área de instalação da Unidade. Também, foi utilizada a figura de um supervisor durante a operação, o qual monitorava o trabalho no âmbito restrito, ficando a postos para intervenção, caso necessário.

A Unidade foi delineada para trabalhar com a necessidade de apenas um operador. O mesmo, portou equipamentos de proteção individual (EPIs), como jaleco, avental, botas, óculos tipo ampla visão, protetor facial, protetor auricular, máscara semifacial com filtros duplos para vapores orgânicos e proteção para particulados e luvas térmicas para alta temperatura.

Além disso, exaustor, extintores de incêndio, rota de fuga, mapa de riscos, procedimento de operação e números de emergência visíveis encontravam-se presentes nas instalações. Toda a atividade foi registrada para fins históricos, o que auxilia futuras ações de segurança e de manutenção na Unidade Pirolítica Experimental.

### 5.3 Avaliação do processo

Na Tabela 14, foi disposta a matriz do planejamento do experimental.

Tabela 14 - Matriz do delineamento 3<sup>3</sup>.

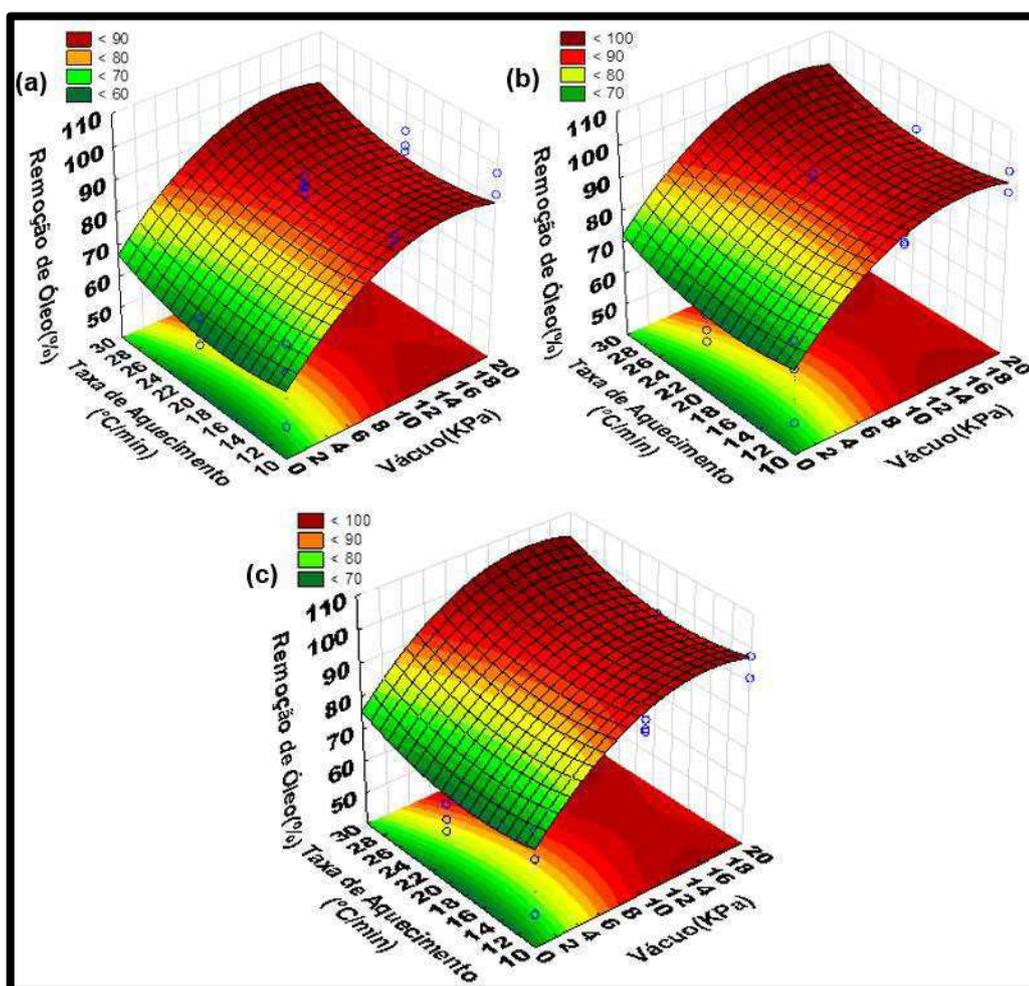
Ensaio	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Vácuo (KPa)	Remoção de óleo (%)
24	400 (-1)	10 (-1)	0 (-1)	50,17±1,23
14	400 (-1)	10 (-1)	10 (0)	89,48±2,20
18	400 (-1)	10 (-1)	20 (+1)	91,11±2,24
28	400 (-1)	20 (0)	0 (-1)	56,45±1,39
21	400 (-1)	20 (0)	10 (0)	88,60±2,18
11	400 (-1)	20 (0)	20 (+1)	88,14±2,17
7	400 (-1)	30 (+1)	0 (-1)	74,35±1,83
4	400 (-1)	30 (+1)	10 (0)	88,13±2,17
3	400 (-1)	30 (+1)	20 (+1)	92,42±2,27
25	500 (0)	10 (-1)	0 (-1)	66,94±1,65
15	500 (0)	10 (-1)	10 (0)	90,16±2,22
19	500 (0)	10 (-1)	20 (+1)	97,54±2,40
29	500 (0)	20 (0)	0 (-1)	60,13±1,48
22	500 (0)	20 (0)	10 (0)	91,14±2,24
12	500 (0)	20 (0)	20 (+1)	89,91±2,21
8	500 (0)	30 (+1)	0 (-1)	76,49±1,88
5	500 (0)	30 (+1)	10 (0)	94,59±2,33
1	500 (0)	30 (+1)	20 (+1)	98,09±2,41
26	600 (+1)	10 (-1)	0 (-1)	75,65±1,86
16	600 (+1)	10 (-1)	10 (0)	92,98±2,29
20	600 (+1)	10 (-1)	20 (+1)	97,62±2,40
30	600 (+1)	20 (0)	0 (-1)	64,92±1,60
23	600 (+1)	20 (0)	10 (0)	94,11±2,32
13	600 (+1)	20 (0)	20 (+1)	94,45±2,32
9	600 (+1)	30 (+1)	0 (-1)	78,08±1,92
6	600 (+1)	30 (+1)	10 (0)	99,28±2,44
2	600 (+1)	30 (+1)	20 (+1)	99,92±2,46
10	500 (0)	20 (0)	10 (0)	90,90±2,24
17	500 (0)	20 (0)	10 (0)	90,49±2,23
27	500 (0)	20 (0)	10 (0)	91,00±2,24

Fonte: Autor (2020).

Para gerar a matriz codificada, entre parênteses os níveis, foi utilizado como suporte o Aplicativo STATISTICA®. Segundo os resultados obtidos, na Tabela 14, observou-se um range situado entre 50,17 % e 99,92 % de remoção de óleo na areia. Esses resultados foram atribuídos aos fatores independentes ou a combinação destes, no processo pirolítico.

A análise da mudança sofrida pela variável resposta (remoção de óleo), Figura 39, revelou a interação entre a variação da taxa de aquecimento e do vácuo - no estudo de descontaminação da areia contaminada com petróleo, via pirólise.

Figura 39 - Efeito da temperatura: (a) 400 °C, (b) 500 °C e (c) 600 °C.



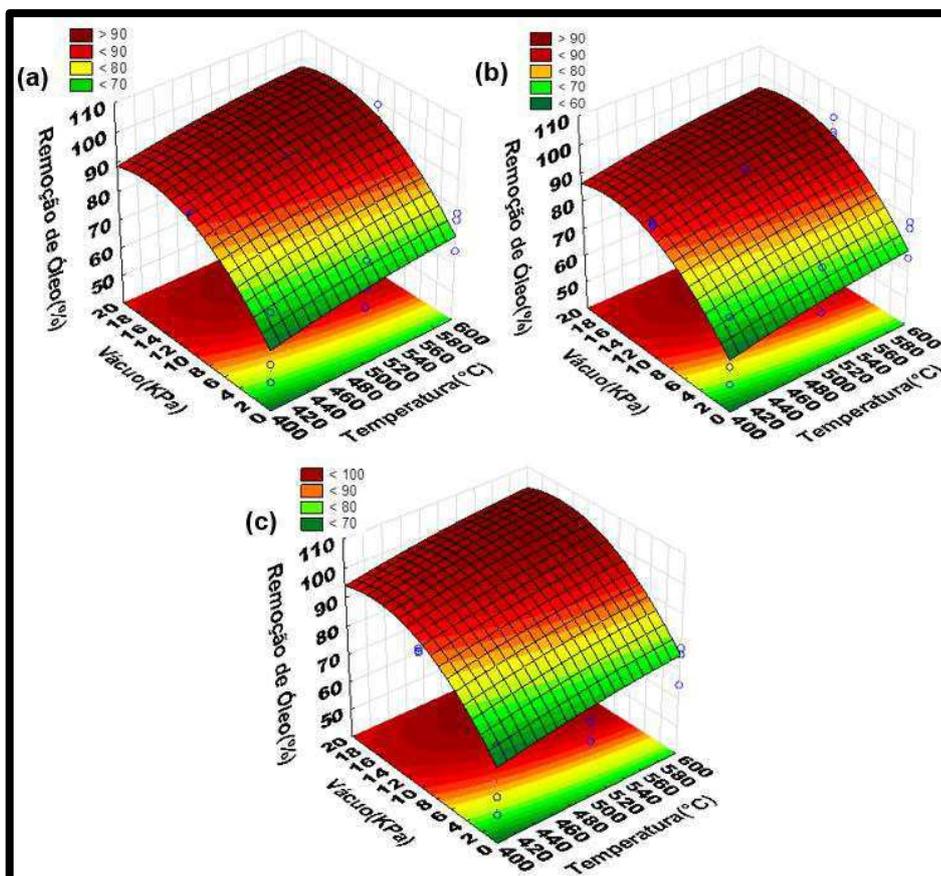
Fonte: Autor (2020).

Nas temperaturas estudadas (400 °C, 500 °C e 600 °C), a influência na remoção de óleo foi significativa (mínima de 79,87 % em média). Todavia, quando confrontados os efeitos de variação da temperatura, foi observado um desvio padrão máximo de 16,01 % das médias marginais, em relação as superfícies de resposta. Fato similar, também foi verificado sob a variação da taxa de aquecimento frente a remoção do contaminante, 16,09 %.

No ambiente sem vácuo (0 KPa), os resultados da remoção de óleo foram pouco promissores, deixando relativos residuais inerentes às amostras. Conquanto, o efeito do vácuo, nos demais intervalos pesquisados, foi dominante ao alcance de significativos patamares de remoção de óleo, auferindo a média de 94,36 % (20 KPa).

Na Figura 40, foi apresentada a análise gráfica da relação entre a variação da temperatura e do vácuo – frente a remoção de óleo - obtida no estudo de aplicação da pirólise para mitigar a contaminação da areia.

Figura 40 - Efeito da taxa de aquecimento: (a) 10 °C/min, (b) 20 °C/min e (c) 30 °C/min.

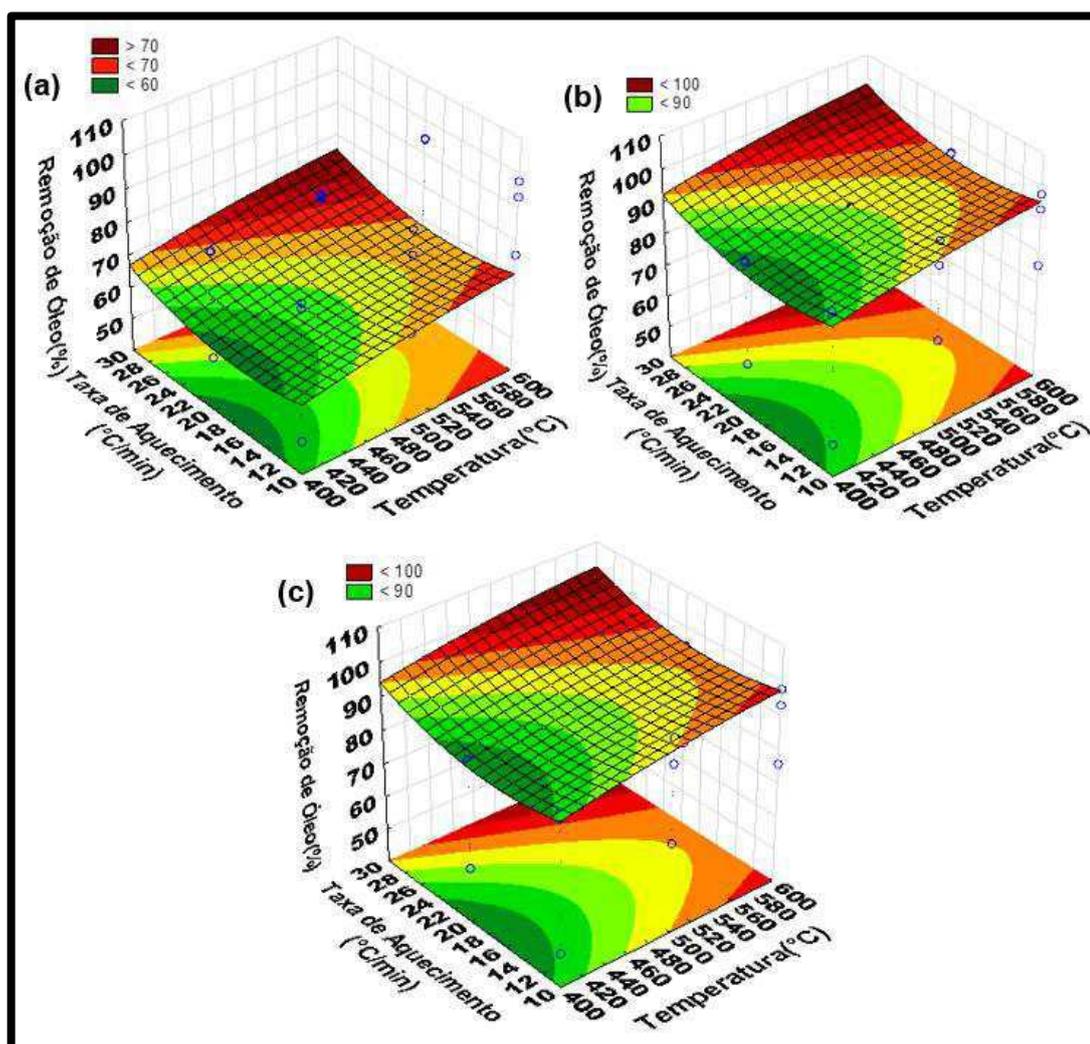


Fonte: Autor (2020).

A taxa de aquecimento mostrou-se relevante, quanto ao critério de remoção de óleo (mínimo de 80,84 % em média), porém com um comportamento semelhante as superfícies da Figura 39. Houve uma interação crescente, no intervalo avaliado, entre o aumento do vácuo e a remoção de óleo – revelando o potencial significativo da pressão no processo pirolítico - destacando os menores valores de remoção do contaminante nos pontos de 0 KPa. Já a temperatura se apresentou com uma baixa variabilidade (máxima de 8,68 %), no tocante à descontaminação almejada.

A análise do efeito da remoção de óleo, Figura 41, apresentou as superfícies de respostas obtidas do sinergismo entre os fatores: taxa de aquecimento e temperatura – na pesquisa de descontaminação da areia.

Figura 41 - Efeito do vácuo: (a) 0 KPa, (b) 10 KPa e (c) 20 KPa.

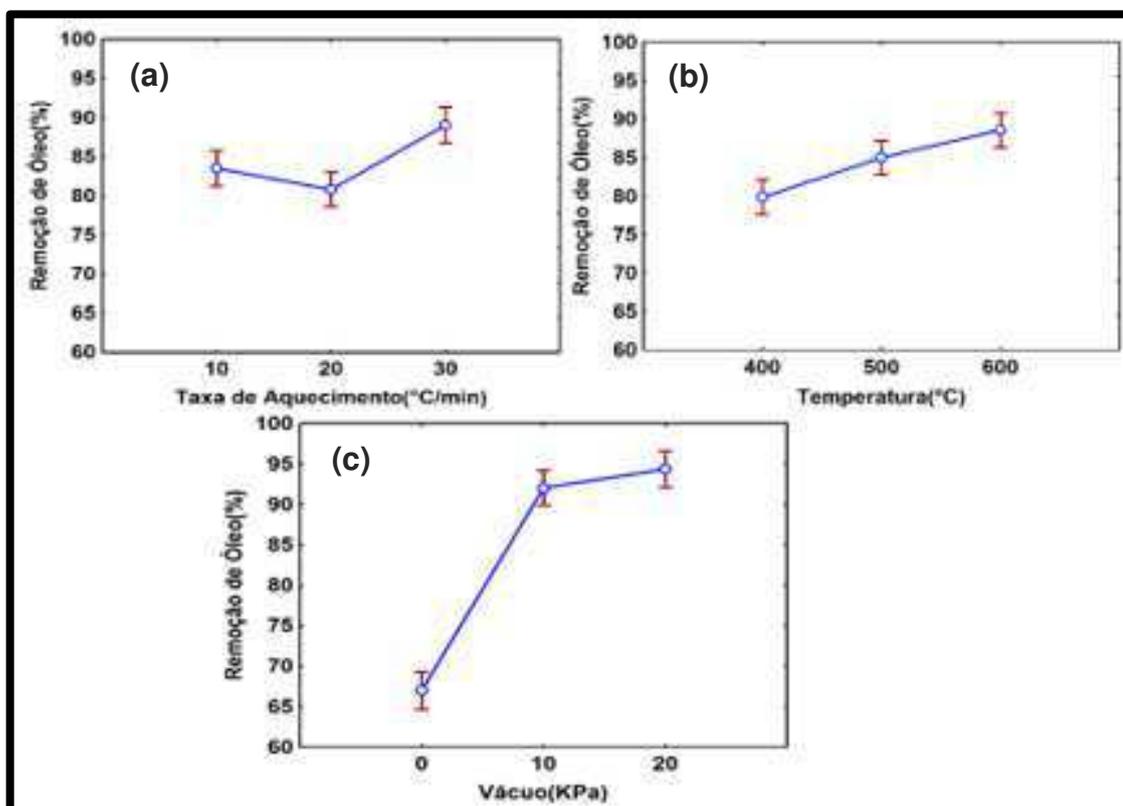


Fonte: Autor (2020).

Ao analisar a Figura 41, foi verificado que a superfície gerada sem vácuo, Figura 41 (a), obteve os menores resultados de remoção de óleo (67,02 % em média), mesmo variando a taxa de aquecimento e a temperatura. Também, há um impacto promissor entre a existência ou não do vácuo, sendo o vácuo um fator determinante ao bom desempenho na remoção do contaminante. No entanto, quando comparadas as superfícies Figura 41 (b) e Figura 41 (c), vácuo de 10 KPa e 20 KPa, respectivamente, percebeu-se uma baixa diferenciação em relação a remoção de óleo (2,34 %).

Nas superfícies de resposta geradas, Figura 40, a taxa de aquecimento se apresentou com uma modesta variação (8,20 %), sobre o efeito remoção de óleo. E, os valores mais elevados de remoção do contaminante tenderam a serem obtidos ao se elevar concomitantemente: a taxa de aquecimento, a temperatura e o vácuo no processo pirolítico. Na Figura 42, foram apresentadas as médias dos fatores de estudo, com suas respectivas margens de confiança ( $p=0,05$ ).

Figura 42 - Médias e intervalos de confiança dos fatores.



Fonte: Autor (2020).

Foi manifesto que a flutuação da remoção do óleo, inerente aos fatores taxa de aquecimento e temperatura, apresentaram similitude nos pontos avaliados, Figura 42 (a) e Figura 42 (b), respectivamente. O efeito do vácuo, Figura 42 - Médias e intervalos de confiança dos fatores., expressou um impacto relevante (25 % de incremento), na remoção do contaminante, entre os pontos de 0 KPa e 10 KPa. No intervalo entre 10 KPa e 20 KPa, não houve variabilidade abrupta (2,34 %) frente as médias obtidas. A saber, apontou uma sugestiva significância do efeito da pressão na direção do pós-fácio determinístico do estudo.

Com a interposição da análise fatorial foi possível verificar a existência do valor crítico, Tabela 15, no qual convergiram os efeitos na direção de remoção do óleo, não obstante substancialmente nas extremidades estudadas.

**Tabela 15** - Valor crítico.

<b>Fatores</b>	<b>Valor Crítico (Predição de 97,56 %)</b>
Vácuo (KPa)	15,83±0,39
Taxa de Aquecimento (°C/min)	17,27±0,42
Temperatura (°C)	692,44±16,89

Fonte: Autor (2020).

Na análise do valor crítico, os valores obtidos para os fatores vácuo e taxa de aquecimento ficaram próximos ao ponto central do planejamento experimental. No tocante à temperatura, o valor angariado ultrapassou o nível superior (600 °C) do planejamento para este fator. Isto pode ser explicado devido à possibilidade de não ser o modelo quadrático, o mais indicado para representar o efeito estudado ou mesmo, pela necessidade de rever o planejamento experimental, ampliando o estudo sob a ótica de outras variáveis que podem ser significativas ao processo.

Na Figura 43 está disposta a comparação entre a amostra contaminada com petróleo, e a amostra obtida após o processo pirolítico, utilizando as condições obtidas no valor crítico. Tais corridas experimentais, foram realizadas em triplicata.

**Figura 43** - Amostra de areia contaminada com petróleo (à esquerda) e amostra de areia após o processo de pirólise no valor crítico (à direita).



Fonte: Autor (2021).

Na apresentação do aspecto, da Figura 43, foi possível constatar, visualmente, uma nítida diferenciação entre as amostras. Distinção esta, atribuída ao processo de remoção de óleo, via pirólise. Foi observado também que, ao configurar o processo, segundo o valor crítico, foi possível maximizar o efeito da descontaminação do material, atingindo o valor de  $99,98 \pm 1,46$  % de remoção de óleo.

Para a Análise de Variância (ANOVA), foi investigada a relevância das variáveis independentes, utilizando a perspectiva de representação de um modelo linear (L) e de um modelo quadrático (Q) para descrever o efeito da remoção de óleo, com interação entre fatores. Na Tabela 16, foram apresentados os efeitos dos fatores significativos, após trato estatístico dos dados, com efeito padronizado para a remoção de óleo como variável dependente para uma significância de 0,05.

**Tabela 16** - Efeito do planejamento de experimentos para a remoção de óleo.

Fator	Estimativa do Efeito (%)	Erro Padrão (%)	t(22)	Valor p	Estimativa por Intervalo (95%)	
					Limite Inferior (%)	Limite Superior (%)
Média	84,45	0,61	137,49	0,00	83,18	85,72
Temperatura (1L)	8,68	1,55	5,61	12,22 x 10 <sup>-6</sup>	5,47	11,89
Vácuo (2L)	27,33	1,55	17,66	15,66 x 10 <sup>-14</sup>	24,12	30,55
Vácuo (2Q)	11,28	1,26	8,93	9,13 x 10 <sup>-9</sup>	8,66	13,91
Taxa de Aquecimento (3L)	5,52	1,55	3,57	17,23 x 10 <sup>-4</sup>	2,31	8,73
Taxa de Aquecimento (3Q)	-5,49	1,26	-4,34	26,15 x 10 <sup>-5</sup>	-8,11	-2,87
(2L)(3L)	-5,33	1,90	-2,81	10,14 x 10 <sup>-3</sup>	-9,27	-1,40
(2Q)(3Q)	3,07	1,25	2,45	22,86 x 10 <sup>-3</sup>	0,47	5,67

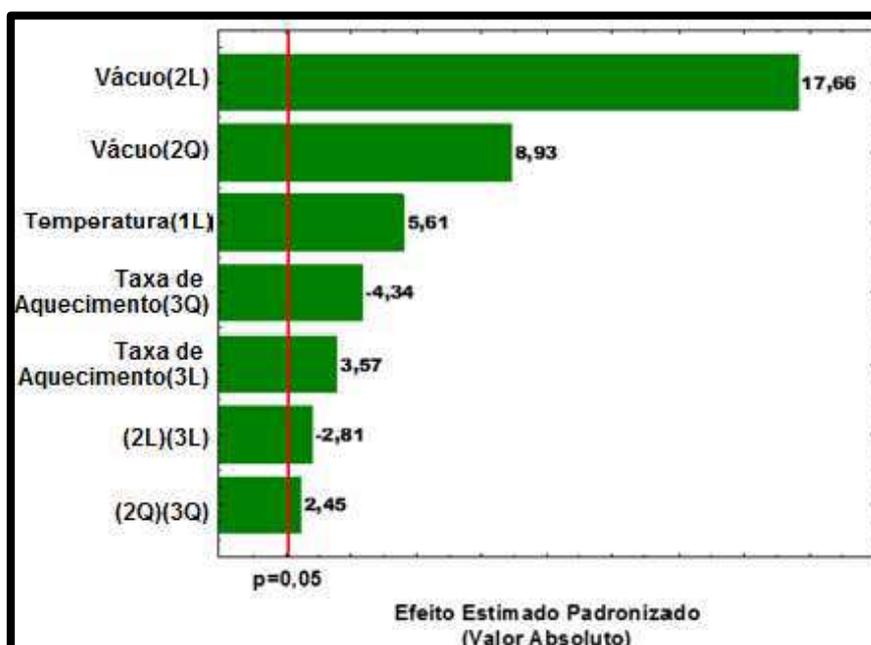
R<sup>2</sup>=0,95501

Fonte: Autor (2020).

Dentre as variáveis estudadas, o vácuo foi dominante sob o efeito da remoção de óleo na areia, evidenciado analiticamente através da Tabela 16. É possível perceber que dentre os parâmetros obtidos como significativos, apenas a Temperatura (1L) apresentou sua prepotência, exclusivamente, sugerindo um modelo linear de atuação. Ademais, a taxa de aquecimento e sua interação com vácuo, foram apontadas como pertinentes no processo de descontaminação da areia, via pirólise.

Por intermédio do Gráfico de Pareto, Figura 44, foram apresentados os fatores e suas respectivas associações relevantes à obtenção significativa do efeito - remoção de óleo da areia - para um nível de significância de 0,05. Foram utilizados modelos de representação linear e quadrático, de modo combinado a interação dos fatores, sendo obtida uma média quadrática residual de 10,79. Os demais fatores e suas interações, não foram significativos ( $p < 5\%$ ), logo não foram dispostos na Figura 44.

Figura 44 - Gráfico de Pareto.



Fonte: Autor (2020).

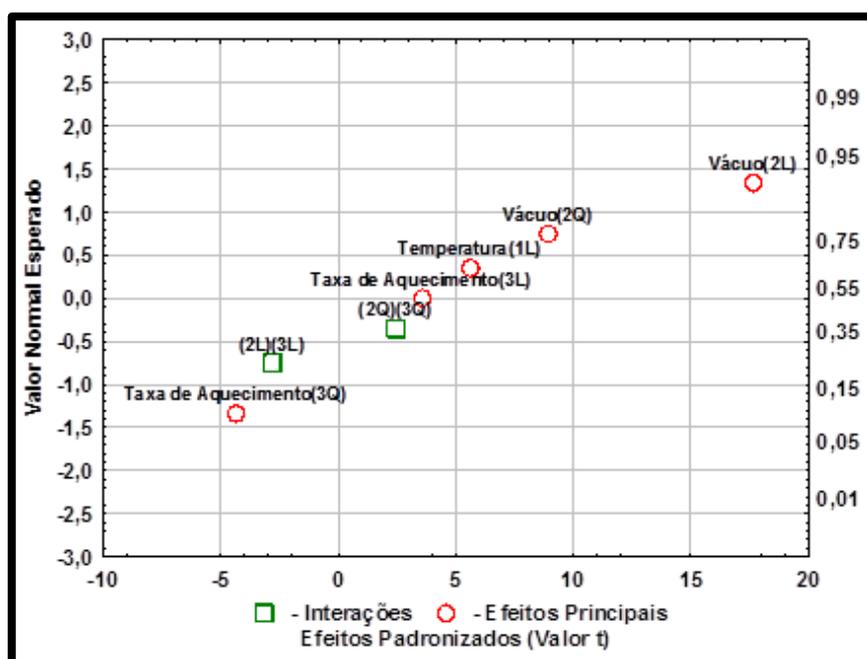
O Gráfico de Pareto mostrou a cadência de relevância dos fatores obtidos da análise estatística. Sugeriu ainda a dominância do vácuo, até frente a combinação com outros parâmetros de estudo, como apresentado em sua associação com a taxa de aquecimento. A influência deste fator pôde ser explicada pelo método de geração deste ambiente nos experimentos, através de uma bomba de vácuo, a qual mantinha o equilíbrio deste parâmetro em virtude do fluxo constante de ar no interior do reator, em direção aos condensadores. Fluxo este, que indicou estar motivando o deslocamento de óleo contido nos interstícios da areia, de modo a ajudar a descontaminação do material de estudo (MA et al., 2017; MACINTYRE, 1987; MASSARANI, 1997).

A temperatura além de relevante ao processo, apresentou proporcionalidade imbuída na direção da remoção do óleo. Isto inspirou atribuição aos fenômenos de transporte, aos quais, foram submetidas as amostras de areias contaminadas com petróleo, no processo pirolítico. O petróleo mudou de fase, devido à excitação térmica, sendo direcionado ao ponto de menor pressão, o que provocou um fluxo – interações oriundas dos efeitos da temperatura e do vácuo – incitando a saída do contaminante do material de estudo (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2010).

O valor destinado a taxa de aquecimento (3Q) encontrou-se negativo, indicando que o aumento deste parâmetro, quando avaliado através de um modelo quadrático, contribuiu para a diminuição da porcentagem de remoção de óleo. Um efeito similar aconteceu da interação entre os fatores, (2L)(3L). O que simbolizou um efeito negativo na direção do objetivo da pesquisa, provavelmente, retratado por intermédio do menor tempo de residência à obtenção da temperatura final de pirólise. Apesar disso, a taxa de aquecimento (3L), quando avaliada sua contribuição utilizando o modelo linear, mostrou-se significativa para remoção do contaminante, o que sugeriu aderência de representação deste fator ao modelo.

A análise por Gráfico Normal, Figura 45, revelou a significância dos efeitos e independe do nível de confiança escolhido. Para isto, foi considerado que as amostras são aleatórias e seguem uma distribuição normal. Logo, os efeitos foram amostras aleatórias retiradas de uma distribuição normal com média zero. Portanto, os dados que não estiverem em torno da média zero significam que não seguem uma distribuição normal e, portanto, os seus efeitos são significativos. Os pontos centrais que se ajustam a uma reta sobre o ponto zero do eixo da abscissa, veem de uma distribuição normal com média zero e não têm significado físico.

Figura 45 - Gráfico Normal: Remoção de óleo.



Fonte: Autor (2020).

A partir do gráfico apresentado na Figura 45, foi verificado que as mesmas variáveis, ora apresentadas como significativas no Gráfico de Pareto, se mantiveram relevantes, por não estarem dispostas no ponto zero da linha da abscissa. Também foi possível verificar que o nível de confiança de 95% está ajustado a análise do processo, pois as duas análises foram concordes, revelando a compatibilidade de resultados.

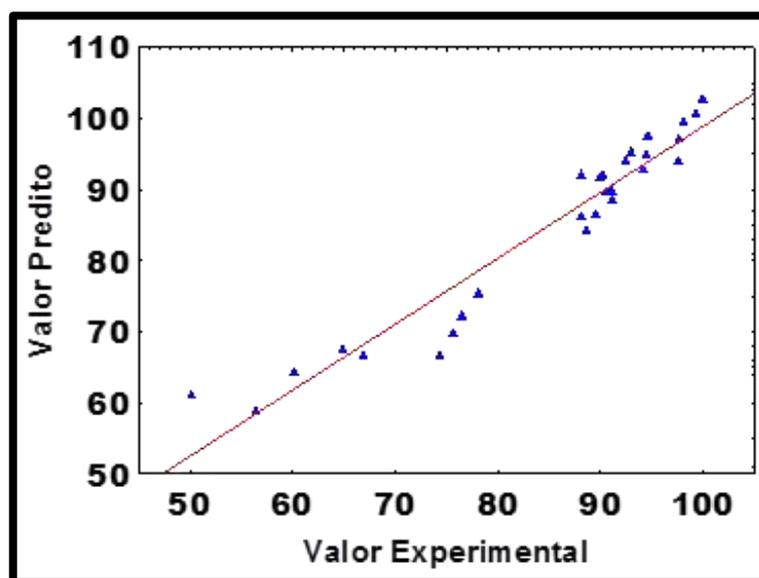
Mediante a regressão linear dos dados, foi obtido um modelo empírico, Equação 6, que permite representar a capacidade de remoção de óleo da areia utilizando o processo de pirólise.

$$R = -0,13V^2 + 0,04W^2 + 3.10^{-5}(VW)^2 + 0,04T + 4,69V - 1,22W - 0,05VW + 48,74 \quad (6)$$

Sendo R a remoção de óleo (%), W a taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), V o vácuo (KPa), T a temperatura final ( $^{\circ}\text{C}$ ) e VW a interação entre o vácuo e a taxa de aquecimento (KPa  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

No tocante à qualidade dos dados apresentados, na Figura 46, foi exposta a relação entre os valores obtidos das corridas experimentais do processo pirolítico e os valores preditos, obtidos da análise de variância do planejamento experimental.

Figura 46 - Concordância entre pontos experimentais e preditos.



Fonte: Autor (2020).

No tratamento estatístico foi possível observar que o conjunto de resultados, obtidos experimentalmente, estão em consonância com o sugerido pelo planejamento experimental. Sendo obtido um coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ ) de 0,95501 e um desvio padrão de 13,48 % para os dados gerados, o que concerne uma evidência analítica de uma boa conduta nos experimentos.

Com a motivação de verificar interdependência estatística entre os fatores de estudo, ou seja, se o efeito de um fator necessitou de outro para existir, foi utilizado o Teste de Correlação de Spearman (1910), Tabela 17.

**Tabela 17** - Correlação dos efeitos.

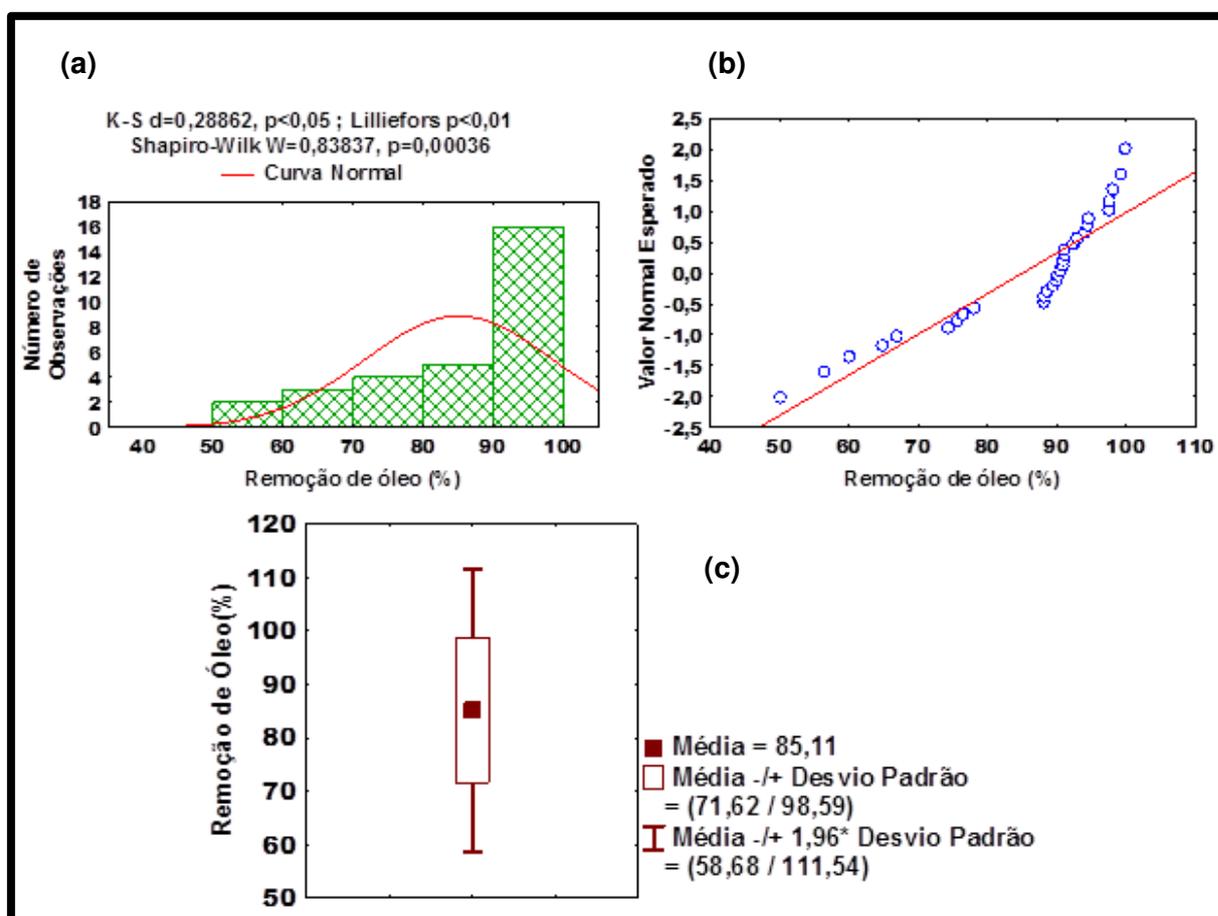
Efeito	Temperatura (1L)	Vácuo (2L)	Vácuo (2Q)	Taxa de Aquecimento (3L)	Taxa de Aquecimento (3Q)	(2L)(3L)	(2Q)(3Q)
Temperatura (1L)	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vácuo (2L)	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Vácuo (2Q)	0,00	0,00	1,00	0,00	-0,12	0,00	-0,19
Taxa de Aquecimento (3L)	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
Taxa de Aquecimento (3Q)	0,00	0,00	-0,12	0,00	1,00	0,00	-0,19
(2L)(3L)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
(2Q)(3Q)	0,00	0,00	-0,19	0,00	-0,19	0,00	1,00

Fonte: Autor (2020).

Foi possível observar na Tabela 17, que o fator (2Q) se correlacionou negativamente com o (3Q) e com a interação (2Q)(3Q), porém apontou uma fraca relação de interdependência. Ou seja, existiu uma relação antagônica, entre as variáveis, de modo que ao aumentar efeito de uma, a outra diminui. Também, foi percebida a mesma similitude no comportamento entre o fator (3Q) e a interação (2Q)(3Q). Os demais parâmetros se revelaram variáveis independentes, ou seja, não apresentaram correlação.

Na Figura 47, no tocante aos testes de qualidade de ajuste de normalidade (a), aplicados no âmbito dos dados obtidos para a variável dependente, foram utilizados os Testes: Kolmogorov-Smirnov (K-S), Lilliefors e Shapiro-Wilk. Em (b) foi exposta a relação do valor normal esperado com os resultados de remoção de óleo. E, em (c) foi externada a estatística descritiva através do Diagrama de Caixa.

Figura 47 - Resumo gráfico da análise descritiva dos dados de remoção de óleo.



Fonte: Autor (2020).

Por intermédio dos Testes Kolmogorov-Smirnov, Shapiro-Wilk e Lilliefors, percebeu-se que os dados obtidos das corridas experimentais, de remoção de óleo, não apresentam uma distribuição normal, Figura 47 (a), para uma significância de 0,05 (LILLIEFORS, 1969, 1973; SHAPIRO; WILK, 1965). A relação entre o valor normal esperado e os pontos investigados de remoção do contaminante, Figura 47 (b), não

apontaram uma aproximação da parametrização do modelo linear, contudo há evidências de concentração de pontos em determinadas faixas de resultados (90 a 100 % de remoção de óleo), o que pode sugerir um modelo mais adequado a representação do processo, assimétrico. No Diagrama de Caixa, Figura 47 (c), foi evidenciada a variabilidade fora do quartil, que no estudo apresentado chegou a 58,68 % e 111,54 %, ultrapassando o valor da máxima remoção de óleo real, mais uma evidência que um modelo mais harmônico deve ser sugerido para o ajuste dos dados.

Através da aplicação do Teste de Levene (1960), foi percebido uma homogeneidade das variâncias ( $p > 0,05$ ), Tabela 18. Apesar disso, como os dados não apresentaram normalidade, é confirmada a não parametrização dos resultados.

**Tabela 18** - Teste de homogeneidade das variâncias.

Fator	Valor
p	0,994052
F	0,191863

Fonte: Autor (2020).

Abaixo, na Tabela 19, está disposto um resumo com os principais indicadores estatísticos para o conjunto de dados de remoção de óleo.

**Tabela 19** - Resumo da análise descritiva dos dados de remoção de óleo.

Parâmetro	Mín./Máx.	Média	Mediana	Intervalo de Confiança 95%	Variância	Desvio Padrão	Erro Padrão
Remoção de óleo (%)	50,17/99,92	85,11	90,33	80,07/90,14	181,86	13,48	2,46

Fonte: Autor (2020).

Na Tabela 19, foi apresentada uma média (remoção de óleo) de 85,11 %, com um intervalo de confiança (95 %) variando de 80,07 % a 90,14 %, fato similar foi obtido nos estudos de Vidonish (VIDONISH et al., 2016a). O desvio padrão foi de 13,48 %, se manifestando concorde de uma aproximação amostral da média obtida, no conjunto de dados investigados.

Visando apresentar um direcionamento mais preciso, na predição da relação entre os fatores de prevalência, foram utilizados Testes Não Paramétricos: Kruskal-Wallis (1958) e Mediana, Tabela 20. Devido ser constatada a ausência da distribuição normal, porém, com homocedasticidade nos dados obtidos das corridas experimentais.

**Tabela 20** - Parâmetros dos Testes de Significância.

<b>Fator</b>	<b>Vácuo</b>	<b>Taxa de Aquecimento</b>	<b>Temperatura</b>
p	0,0001	0,4593	0,0938
Qui-quadrado	13,1111	0,2222	4,1111

Fonte: Autor (2020).

O Teste de Kruskal-Wallis mostrou que dentre as variáveis estudadas apenas o vácuo ( $p < 0,05$ ) se apresentou relevante a descontaminação da areia. E, ao aplicar, segundo Phadnis (2019), o Teste da Mediana (qui-quadrado crítico = 5,991, significância = 0,05), houve a confirmação do parâmetro vácuo, com uma diferença estatisticamente significativa entre os graus de prevalência, à remoção do petróleo.

Após a verificação da significância, da variável independente vácuo, foram aplicadas comparações múltiplas utilizando os valores de p e z, aplicadas às distribuições não paramétricas, Tabela 21.

**Tabela 21** - Comparações múltiplas p e z (fator vácuo).

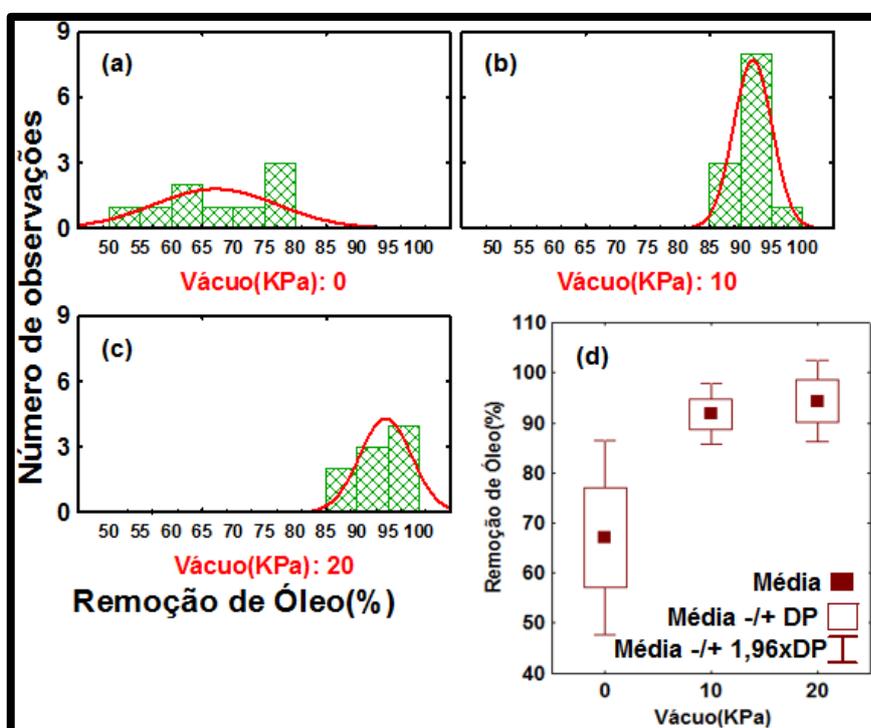
	<b>0 KPa</b>	<b>10 KPa</b>	<b>20 KPa</b>
<b>0 KPa (p)</b>		0,001780	0,000100
<b>0 KPa (z)</b>		3,434710	4,149967
<b>10 KPa (p)</b>	0,001780		0,949334
<b>10 KPa (z)</b>	3,434710		1,001791
<b>20 KPa (p)</b>	0,000100	0,949334	
<b>20 KPa (z)</b>	4,149967	1,001791	

Fonte: Autor (2020).

Foi verificada matematicamente a relevância entre a existência ou não do vácuo ( $p < 0,05$ ) e também, da pouca diferenciação entre a utilização do vácuo de 10 KPa e o de 20 KPa (valor  $p$  próximos), nos resultados de remoção de óleo.

Na Figura 48, foram apresentados os histogramas categorizados para o fator vácuo: (a), (b) e (c); além do Diagrama de Caixa - (d) - revelando as médias de remoção de óleo em cada ponto das corridas experimentais, com seus respectivos desvios padrão (DP), para o mesmo fator.

Figura 48 - Resumo gráfico da análise descritiva categórica (fator vácuo).

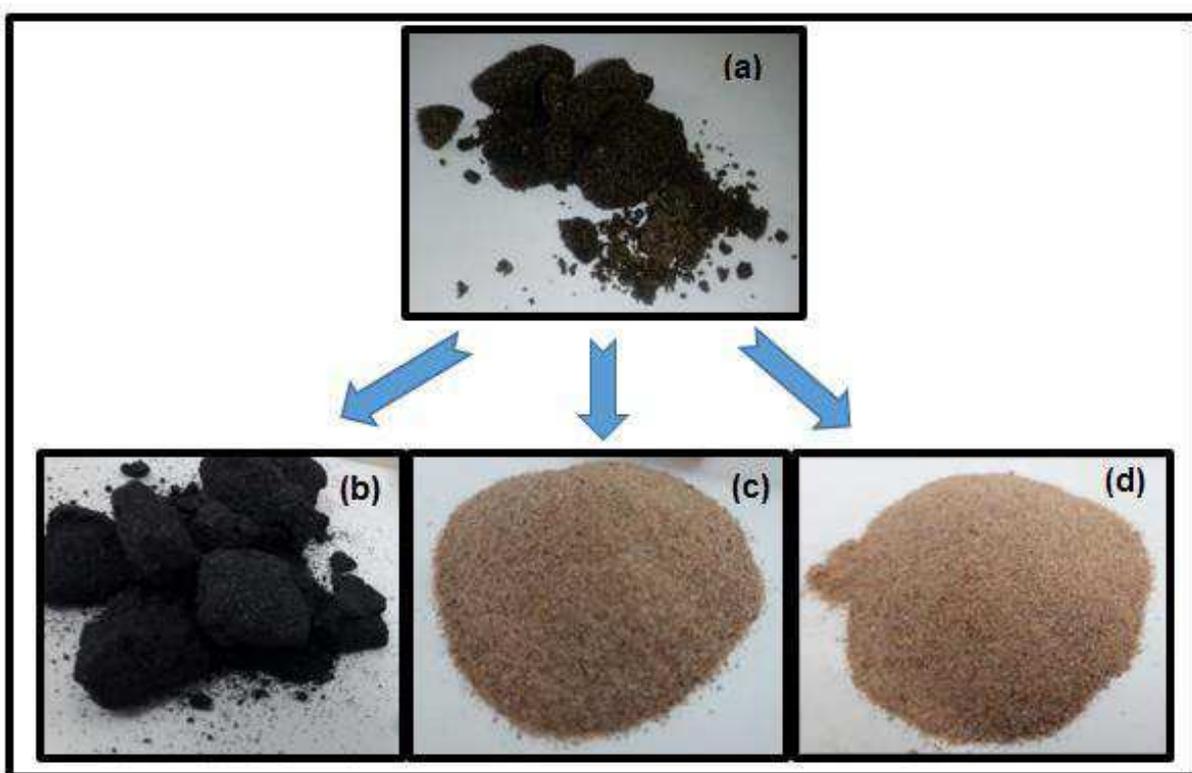


Fonte: Autor (2020).

Com isso, foi possível concluir que nos estudos da aplicação da tecnologia de pirólise para descontaminação da areia, o fator de prevalência à remoção do óleo foi o vácuo. E, dentre os pontos estudados (0, 10 e 20 KPa), foi evidenciado a não exigência de um ambiente com um vácuo superior a 10 KPa, assim, é provável se obter economia na geração deste parâmetro no processo. Também, inicia uma nova discussão, a respeito do ponto crítico e do modelo de operação, pois a convergência destes, deve levar em consideração os resultados obtidos da análise para a pressão, além da maximização da remoção do óleo.

De maneira sucinta, Figura 49, apresentou a distinção visual obtida dos ensaios de remoção de óleo. Sendo (a), a areia contaminada com petróleo antes do processo de pirólise; (b) o nível inferior do planejamento experimental (400 °C;0 KPa;10 °C/min); (c) o nível central (500 °C;10 KPa;20 °C/min) e (d) o nível superior (600 °C;20 KPa;30 °C/min), onde foram obtidos, respectivamente, 50,17 ± 1,23 %, 91,14 ± 2,24 % e 99,92 ± 2,46 % de remoção de óleo.

**Figura 49** - As amostras de areia, (a) antes da pirólise e as obtidas do planejamento nos níveis: (b) inferior, (c) central e (d) superior.



Fonte: Autor (2020).

Foi verificada uma diminuição na tonalidade das amostras, conforme se ordenam os pontos na direção superior do planejamento experimental, (b) > (c) > (d), inferida à retirada do poluente da areia, o petróleo. Foi externada também, uma difícil distinção visual entre as amostras do nível central e do superior, coerente com a ínfima diferença percentil entre os teores de óleo. Foi nítido o impacto entre aspecto da areia obtida do tratamento pirolítico e a amostra de areia sem a aplicação deste recurso, em destaque os itens (a) e (d) na Figura 49.

## **6. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

---

### **CAPÍTULO VI**

## **6 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Este trabalho trouxe como diferencial, a aplicação da pirólise no tratamento de areias contaminadas por derramamento de petróleo, com um viés à execução tecnológica na remediação ambiental. Também, expôs informações a respeito da interpretação fenomenológica do processo ao comparar os resultados da análise estatística e da caracterização das propriedades dos materiais;

As ilações das caracterizações das areias contaminadas com petróleo, antes e após a pirólise, revelaram, através das análises térmicas (TGA e DrTGA), a faixa acima de 500 °C, como sendo o intervalo mais propício à remoção do óleo;

No tocante às análises imediatas, o teor de cinzas (83 %) mostrou uma forte presença de material inorgânico. O teor de material volátil (4 %) e de umidade (2 %), corroboraram a sustentação do intemperismo sobre o material de estudo. Fato que condiz com o âmbito ao qual o material contaminado foi condicionado, as praias. Ademais, foi evidenciada a efetividade da remoção do contaminante, restando menos de 1 % de carbono fixo, no material após o processo pirolítico;

A análise de distribuição granulométrica, da amostra de material contaminado, suscitou o intervalo de 140 a 304 µm, para o tamanho das partículas resultantes da associação do petróleo com a Areia da Praia. Já a sugestão para a constituição do material, através da análise de FTIR, foi inclinada à presença de grupos funcionais como: olefinas, aromáticos, cloridratos, benzoatos, compostos de enxofre, de silício e de oxigênio. O que potencializou a realidade de contaminação por petróleo, além de avultar a existência de compostos potencialmente tóxicos, ao homem e ao meio ambiente;

A aplicação da técnica da CG/qMS, apontou um quantitativo de 13 % de petróleo presente na areia contaminada. Ademais, a presença de compostos formados pelos hidrocarbonetos: Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos (BETXs), além de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fortaleceu a cacofonia da eminente poluição que afetou a costa brasileira, consolidando ainda, com os resultados obtidos da análise de FTIR;

O teor de matéria orgânica adido à aplicação do Método OTSU Dark, de segmentação e contagem, utilizado em microscopia, convergiram em uma apresentação

de 13 % e 12 %, respectivamente, para a representação da abrangência do contaminante, nas amostras de Areia da Praia. Fato, que se comunica com a análise cromatográfica, ao transgredir respaldo à utilização destas técnicas, na quantificação do poluente presente nas amostras de areia. Ainda na confluência do teor de matéria orgânica, o resultado da areia após o processo de pirólise, foi obtido o valor de 1 %, sendo positivo à remoção do contaminante;

Na construção, da Unidade Pirolítica Experimental, foram aplicadas técnicas de engenharia como: o dimensionamento de componentes dos circuitos dos fluidos, das interações térmicas, a seleção de materiais, além do olhar à integridade estrutural necessária ao Sistema. Também foi de salutar, o desenvolvimento prático envolvendo técnicas em soldagem, instalações elétricas, instrumentação, controle, segurança e operação industrial, dirimidas a concepção e materialização dos trabalhos na Unidade. Os detalhes construtivos expressos poderão servir de subsídios a futuros estudos, e até reproduções, em diferentes escalas;

A avaliação do processo pirolítico, se deu por intermédio da aplicação estatística associada à representação fenomenológica dos resultados. Sendo, inicialmente, o planejamento de experimentos, a ferramenta incitante na organização e expressão quantitativa, do processo de descontaminação da areia da praia;

No tratamento dos dados, foi obtido que os efeitos, temperatura, taxa de aquecimento e vácuo, no processo de pirólise, foram significativas. Porém, o determinístico, ao maior rendimento, foi o vácuo. Onde sua presença, suscitou o alcance de 94 % (média), de remoção do petróleo, frente à 67 % (média), quando utilizado seu nível inferior no planejamento experimental (0 KPa). Ademais, foi evidenciado que o processo sugeriu a utilização do vácuo, na condição de 10 KPa, incitando uma melhor eficácia energética no emprego deste recurso;

Com o presente estudo, foi possível consumir a expectativa de motivar a transformação deste passivo ambiental, em um produto capaz de mitigar os impactos ao meio ambiente. Não se deteve apenas à remoção de petróleo, removeu contaminantes (toxicidade). Assim, foi apontada uma solução tecnicamente viável à separação do petróleo, oriundo do derramamento que atingiu o nordeste e sudeste brasileiro em 2019, poluente aos ecossistemas afetados.

## **7. PERSPECTIVAS**

---

### **CAPÍTULO VII**

## **7 PERSPECTIVAS**

- Realizar a caracterização do petróleo liquefeito, dos gases incondensáveis e teste de toxicidade, do material descontaminado;
- Avaliar a influência da massa da amostra de areia contaminada com petróleo, e do tempo de residência do material no sistema pirolítico;
- Investigação, a respeito do ponto crítico e o modelo de operação, pois a convergência destes devem levar em consideração os resultados obtidos da análise para pressão, além da maximização da remoção do óleo;
- Estudo econômico de uma planta industrial utilizando a tecnologia proposta à descontaminação (pirólise), com material oriundo da limpeza das praias atingidas pelo derramamento de petróleo de 2019, contido nos aterros industriais. Almejando a geração de valor ambiental e subsídios econômicos à população local.

## **REFERÊNCIAS**

---

## REFERÊNCIAS

- ABESSA, D. M. S. et al. Pollution status of marine protected areas worldwide and the consequent toxic effects are unknown. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1450–1459, 1 dez. 2018.
- ABHIJEET, P. et al. Prediction of pyrolytic product composition and yield for various grass biomass feedstocks. **Biomass Conversion and Biorefinery 2019 10:3**, v. 10, n. 3, p. 663–674, 17 jul. 2019.
- ABNT. **NBR 13600 - Amostra de solo - Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C**. 1996
- ABNT. **NBR 5648 - Sistemas prediais de água fria - Tubos e conexões de PVC 6,3, PN 750 kPa, com junta soldável - Requisitos**. 1999
- ABNT. **NBR 10004 - Resíduos Sólidos - Classificação**. 2004a
- ABNT. **NBR 10005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. 2004b
- ABNT. **NBR 6457 - Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização**. 2016a
- ABNT. **NBR 16530 - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Artemia sp (Crustacea Brachiopoda)**. 2016b
- ABRAHAM-DUKUMA, M. C. Dirty to clean energy: Exploring ‘oil and gas majors transitioning’”. **The Extractive Industries and Society**, v. 8, n. 3, p. 100936, 1 set. 2021.
- ADAMS, N. N.; MUELLER-HIRTH, N. Collaborate and die! Exploring different understandings of organisational cooperation within Scotland’s uncertain North Sea oil and gas industry. **Energy Research & Social Science**, v. 73, p. 101909, 1 mar. 2021.
- ADAMU, B.; TANSEY, K.; OGUTU, B. An investigation into the factors influencing the detectability of oil spills using spectral indices in an oil-polluted environment. **International Journal of Remote Sensing**, v. 37, n. 10, p. 2338–2357, 18 maio 2016.
- ADESIPO, A. A.; FREESE, D.; NWADINIGWE, A. O. Prospects of in-situ remediation of crude oil contaminated lands in Nigeria. **Scientific African**, v. 8, 1 jul. 2020.
- AIRD, P. **Deepwater Drilling**. [s.l.] Elsevier, 2019.
- AL DHAMRI, H. S. et al. Oil-based mud cutting as an additional raw material in clinker production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121022, 15 fev. 2020.
- ALLINGER, N. L. et al. **Química Orgânica**. 2. ed. RIO DE JANEIRO: [s.n.].

*Referências*

AMADO, F. **Resumo Direito Ambiental: Esquematizado**. 3. ed. SÃO PAULO: MÉTODO, 2015.

ANIMAH, I. et al. Compliance with MARPOL Annex VI regulation 14 by ships in the Gulf of Guinea sub-region: Issues, challenges and opportunities. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 62, n. April 2018, p. 441–455, 1 jul. 2018.

ANP. **Estudo Ambiental de Área Sedimentar – Bacia Sedimentar Marítima de Sergipe-Alagoas/Jacuípe**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/atuacao/e&p/ssm/estudo-seal-jacuipe/versao-consolidada-eaas-seal-jacuipe.pdf>>.

ANTAQ. **Cartilha - A Norma de Registro de Instalações Portuárias : Resolução Normativa nº 13/2016-ANTAQ**, 2016. Disponível em: <<http://sophia.antaq.gov.br/terminal/acervo/detalhe/27527?guid=473fbaf2a22875a31e9a&returnUrl=%2Fterminal%2Fresultado%2Flistar%3Fguid%3D473fbaf2a22875a31e9a%26quantidadePaginas%3D1%26codigoRegistro%3D27527%2327527&i=1>>. Acesso em: 25 abr. 2021

ANZECC & ARMCANZ. **ANZECC & ARMCANZ: Water quality guidelines**, 2000. Disponível em: <<https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/resources/previous-guidelines/anzecc-armcanz-2000>>

ARAÚJO, K. C. et al. Oil spill in northeastern Brazil: Application of fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of oil-related compounds. **Chemosphere**, v. 267, p. 129154, 1 mar. 2021.

AREKHI, M. et al. Environmental fate of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill residues over the past 10 years. **Science of The Total Environment**, v. 791, p. 148056, 15 out. 2021.

ARNOLD, S. et al. Biotechnological Perspectives of Pyrolysis Oil for a Bio-Based Economy. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 10, p. 925–936, 1 out. 2017.

ASLAN, J. F.; PINTO, A. E. M.; DE OLIVEIRA, M. M. POLUIÇÃO DO MEIO AMBIENTE MARINHO: UM BREVE PANORAMA DOS PRINCÍPIOS, INSTRUMENTOS JURÍDICOS E LEGISLAÇÃO BRASILEIRA. **Planeta Amazônia: Revista Internacional de Direito Ambiental e Políticas Públicas**, n. 9, p. 175, 7 maio 2018.

BAAWAIN, M. S. et al. Oil and Chemical Spills. In: **Encyclopedia of Environmental Health**. 2. ed. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 750–757.

BAI, Y.; BAI, Q. **SUBSEA ENGINEERING HANDBOOK**. [s.l.] Elsevier, 2010.

BALSEIRO-ROMERO, M.; MONTERROSO, C.; CASARES, J. J. Environmental Fate of Petroleum Hydrocarbons in Soil: Review of Multiphase Transport, Mass Transfer, and Natural Attenuation Processes. **Pedosphere**, v. 28, n. 6, p. 833–847, 1 dez. 2018.

*Referências*

- BARBOZA, L. G. A. et al. Macroplastics Pollution in the Marine Environment. In: **World Seas: an Environmental Evaluation**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 305–328.
- BBC. **Vazamento de óleo no Nordeste: quais órgãos são responsáveis por limpar, investigar e punir**. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-50191420>>. Acesso em: 22 ago. 2020.
- BENYAHIA, F.; EMBABY, A. Bioremediation of Crude Oil Contaminated Desert Soil: Effect of Biostimulation, Bioaugmentation and Bioavailability in Biopile Treatment Systems. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 2, p. 219, 16 fev. 2016.
- BESSER, H.; HAMED, Y. Causes and risk evaluation of oil and brine contamination in the Lower Cretaceous Continental Intercalaire aquifer in the Kebili region of southern Tunisia using chemical fingerprinting techniques. **Environmental Pollution**, v. 253, p. 412–423, 1 out. 2019.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. RIO DE JANEIRO: LTC, 2010.
- BOAK, E. H.; TURNER, I. L. Shoreline Definition and Detection: A Review. **Journal of Coastal Research**, v. 214, p. 688–703, jul. 2005.
- BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis Fósseis: Carvão e Petróleo**. 1. ed. Londrina: EDUEL, 2009.
- BRAGA, M. D. A. et al. Retirement risks: Invasive coral on old oil platform on the Brazilian equatorial continental shelf. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, n. September 2020, p. 112156, 1 abr. 2021.
- BRASIL. **LEI Nº 6.938, DE 31 DE AGOSTO DE 1981**, 1981. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm)>
- BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil**, 1988a.
- BRASIL. **LEI Nº 7.661, DE 16 DE MAIO DE 1988**, 1988b. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l7661.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7661.htm)>
- BRASIL. **DECRETO Nº 99.165, DE 12 DE MARÇO DE 1990**, 1990.
- BRASIL. **DECRETO Nº 2.870, DE 10 DE DEZEMBRO DE 1998**, 1998a. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1998/decreto-2870-10-dezembro-1998-397914-publicacaooriginal-1-pe.html>>
- BRASIL. **Portaria interministerial nº 367, de 18 de dezembro de 1998**, 1998b.
- BRASIL. **LEI Nº 9.966, DE 28 DE ABRIL DE 2000**, 2000. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l9966.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9966.htm)>
- BRASIL. **DECRETO Nº 5.300 DE 7 DE DEZEMBRO DE 2004**, 2004. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2004/decreto/d5300.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d5300.htm)>
- BRASIL. **DECRETO Nº 8.127, DE 22 DE OUTUBRO DE 2013**, 2013a. Disponível

*Referências*

- em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2011-2014/2013/decreto/d8127.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2013/decreto/d8127.htm)>
- BRASIL. **DECRETO Nº 9.878, DE 27 DE JUNHO DE 2019**, 2019a. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2019-2022/2019/decreto/d9878.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2019/decreto/d9878.htm)>
- BRASIL. **Governo aprofunda investigação sobre origem de óleo no litoral nordestino**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/planalto/pt-br/acompanhe-o-planalto/noticias/2019/10/governo-aprofunda-investigacao-sobre-origem-de-oleo-no-litoral-nordestino>>.
- BRASIL, N. I. **Introdução à Engenharia Química**. 3. ed. [s.l: s.n.].
- BREURE, A. M.; LIJZEN, J. P. A.; MARING, L. Soil and land management in a circular economy. **Science of The Total Environment**, v. 624, p. 1125–1130, 15 maio 2018.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, mar. 2012.
- BRITISH PETROLEUM. **Deep Water - The Gulf Oil Disaster and the Future of Offshore Drilling**. [s.l: s.n.].
- BRITISH PETROLEUM. **Statistical Review of World Energy**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>>.
- BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. SÃO PAULO: Pearson Prentice Hall, 2010.
- BUYNEVICH, I. V.; JOL, H. M.; FITZGERALD, D. Coastal Environments. **Ground Penetrating Radar**, p. 299–322, 1 jan. 2009.
- CABRINI, T. M. B. et al. Heavy metal contamination in sandy beach macrofauna communities from the Rio de Janeiro coast, Southeastern Brazil. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 116–129, 2017.
- CÂMARA DOS DEPUTADOS. **Ata de Reunião Deliberativa Extraordinária (VIRTUAL) - 24/03/2021**. [s.l: s.n.].
- CÂMARA, S. F. et al. Socioeconomic vulnerability of communities on the Brazilian coast to the largest oil spill (2019–2020) in tropical oceans. **Ocean and Coastal Management**, v. 202, n. December 2020, p. 105506, 1 mar. 2021.
- CANO, M. et al. Characterization of emissions of condensable particulate matter under real operation conditions in cement clinker kilns using complementary experimental techniques. **Science of The Total Environment**, v. 786, p. 147472, 10 set. 2021.
- CARDOSO, R. S. et al. Crustaceans as ecological indicators of metropolitan sandy beaches health. **Ecological Indicators**, v. 62, p. 154–162, 1 mar. 2016.
- CHANG, Y. C. et al. The legal system for environmental protection during exploration

*Referências*

and exploitation of marine mineral resources in China. **Resources Policy**, v. 67, p. 101670, 1 ago. 2020.

CHEN, M. et al. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: Applications, microbes and future research needs. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 6, p. 745–755, 1 nov. 2015.

COLLINS, A. W. et al. Biogeochemical controls on biodegradation of buried oil along a coastal headland beach. **Marine Pollution Bulletin**, v. 154, p. 111051, 1 maio 2020.

COPERTINO, M. S. et al. Seagrass and Submerged Aquatic Vegetation (VAS) Habitats off the Coast of Brazil: state of knowledge, conservation and main threats. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. Special Issue 2, p. 53–80, 2016.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. SÃO PAULO: Editora da Unicamp. Campinas, 2008.

CREMASCO, M. A. **Vale a Pena Estudar Engenharia Química**. 3. ed. [s.l.: s.n.].

CRISTIANO, S. D. C. et al. Beach landscape management as a sustainable tourism resource in Fernando de Noronha Island (Brazil). **Marine pollution bulletin**, v. 150, 1 jan. 2020.

CUNHA, G. C. et al. Removal of heavy crude oil from water surfaces using a magnetic inorganic-organic hybrid powder and membrane system. **Journal of Environmental Management**, v. 247, p. 9–18, out. 2019.

DHAKA, A.; CHATTOPADHYAY, P. A review on physical remediation techniques for treatment of marine oil spills. **Journal of Environmental Management**, v. 288, n. March, p. 112428, 15 jun. 2021.

EPE. **Relatório Síntese BEN**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN\\_Síntese\\_2020\\_PT.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN_Síntese_2020_PT.pdf)>.

EVANS, M. et al. Petroleum hydrocarbon persistence following the Deepwater Horizon oil spill as a function of shoreline energy. **Marine Pollution Bulletin**, v. 115, n. 1–2, p. 47–56, 15 fev. 2017.

EZEJI, U. E.; ANYADOH, S.; IBEKWE, V. Clean up of Crude Oil-Contaminated Soil. **undefined**, 2007.

FADHILAH, N. A.; ISLAM, M. N.; ROSLI, R. Design and fabrication of fluidized bed pyrolysis system. **International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research**, v. 9, n. 6, p. 847–851, 1 jun. 2020.

FAN, Q. et al. The chemical structure and the kinetics research of oil-wet oil sand from Kazakhstan during pyrolysis process. **Petroleum Science and Technology**, v. 35, n. 14, p. 1495–1501, 2017.

*Referências*

- FANG, Z.; SMITH, R. L.; XU, L. **Production of Biofuels and Chemicals with Pyrolysis**. 1. ed. [s.l.] Springer, 2020.
- FERNÁNDEZ-MACHO, J. Risk assessment for marine spills along European coastlines. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1–2, p. 200–210, 15 dez. 2016.
- FINGAS, M. **Oil Spill Science and Technology - Prevention, Response, and Cleanup**. [s.l.: s.n.].
- FINGAS, M. **Handbook of oil Spill Science and Technology**. [s.l.] Wiley, 2015.
- FINGAS, M. **Oil Spill Science and Technology**. 2. ed. Canada: Elsevier, 2017.
- FORD, R. W. **CERAMICS DRYING**. 1. ed. [s.l.] PERGAMON PRESS, 1986.
- FRANCISCO, P. **Vazamento de óleo polui 5 km de praias no RN**. São Paulo: [s.n.]. Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/fsp/1995/10/18/cotidiano/6.html>>.
- G, L. et al. Estimating persistent oil contamination in tropical region using vegetation indices and random forest regression. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 184, 30 nov. 2019.
- G1. **Óleo que vazou de navio que pegou fogo atinge praia na Ilha de Maré**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://g1.globo.com/bahia/noticia/2013/12/oleo-que-vazou-de-navio-que-pegou-fogo-atinge-praia-na-ilha-de-mare.html>>.
- GAB-ALLAH, M. A. et al. Critical Review on the Analytical Methods for the Determination of Sulfur and Trace Elements in Crude Oil. **<https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1599278>**, v. 50, n. 2, p. 161–178, 3 mar. 2019.
- GALIERIKOVÁ, A.; MATERNA, M. World Seaborne Trade with Oil: One of Main Cause for Oil Spills? **Transportation Research Procedia**, v. 44, p. 297–304, 1 jan. 2020.
- GATT, P. Embayment morphometrics, granulometry and carbonate mineralogy of sandy beaches in the Maltese Islands. **Marine Geology**, v. 432, p. 106394, 1 fev. 2021.
- GHILARDI-LOPES, N. P.; BERCHEZ, F. A. DE S. **Coastal and Marine Environmental Education**. [s.l.: s.n.].
- GORDON, G. et al. Oil spill effects on soil hydrophobicity and related properties in a hyper-arid region. **Geoderma**, v. 312, p. 114–120, 15 fev. 2018.
- GRAHAM, E.; OVADIA, J. S. Oil exploration and production in Sub-Saharan Africa, 1990-present: Trends and developments. **The Extractive Industries and Society**, v. 6, n. 2, p. 593–609, 1 abr. 2019.
- GUZMÁN-OSORIO, F. J. J. et al. Alternative method for determining API degrees of petroleum in contaminated soil by FTIR. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1,

*Referências*

p. 39–44, 1 mar. 2020.

HAN, Y.; NAMBI, I. M.; PRABHAKAR CLEMENT, T. Environmental impacts of the Chennai oil spill accident – A case study. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 795–806, 1 jun. 2018.

HANANDEH, A. EL; ALBALASMEH, A.; GHARAIBEH, M. Effect of pyrolysis temperature and biomass particle size on the heating value of biocoal and optimization using response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 151, p. 106163, 1 ago. 2021.

HOU, Y. et al. The study on pyrolysis of oil-based drilling cuttings by microwave and electric heating. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 312–318, 15 dez. 2018.

HUA, Y. et al. Effect of evaporative weathering and oil-sediment interactions on the fate and behavior of diluted bitumen in marine environments. Part 1. Spill-related properties, oil buoyancy, and oil-particulate aggregates characterization. **Chemosphere**, v. 191, p. 1038–1047, 1 jan. 2018.

HUBA, A. K.; HUBA, K.; GARDINALI, P. R. Understanding the atmospheric pressure ionization of petroleum components: The effects of size, structure, and presence of heteroatoms. **Science of The Total Environment**, v. 568, p. 1018–1025, 15 out. 2016.

HUGOT, E. **MANUAL DA ENGENHARIA AÇUCAREIRA - Volume 1**. 1. ed. SÃO PAULO: EDITORA MESTRE JOU, 1977.

HUI, K. et al. Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 6523–6543, 1 ago. 2020.

IBAMA. **Manchas de óleo**. Disponível em:  
<<http://www.ibama.gov.br/manchasdeoleo>>. Acesso em: 21 fev. 2020a.

IBAMA. **Manchas de Óleo Litoral do Nordeste**. Disponível em:  
<<http://www.ibama.gov.br/manchasdeoleo>>. Acesso em: 28 nov. 2019b.

IBAMA. **Cartilha informativa sobre a trajetória do acidente de óleo na costa brasileira**. [s.l: s.n.]. Disponível em:  
<[http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2020/manchasdeoleo/ibama-manchasdeoleo-desmobilizacao-cartilha\\_v2.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2020/manchasdeoleo/ibama-manchasdeoleo-desmobilizacao-cartilha_v2.pdf)>. Acesso em: 26 fev. 2020.

IBGE. **Atlas geográfico das zonas costeiras e oceânicas do Brasil**. [s.l: s.n.].

ICMBIO. **Livro Vermelho da Fauna Brasileira Ameaçada de Extinção**. 1. ed. Brasília: [s.n.].

IDEMA. **Idema orienta prefeituras e população sobre manchas nas praias**. [s.l: s.n.]. Disponível em:  
<[www.idema.rn.gov.br/Conteudo.asp?TRAN=ITEM&TARG=213579&ACT=&PAGE=&PARM=&LBL=Materia](http://www.idema.rn.gov.br/Conteudo.asp?TRAN=ITEM&TARG=213579&ACT=&PAGE=&PARM=&LBL=Materia)>.

*Referências*

IDEMA. **Comando apresenta relatório final das manchas de óleo no litoral.**

Disponível em:

<<http://www.idema.rn.gov.br/Conteudo.asp?TRAN=ITEM&TARG=237737&ACT=&PAGE=&PARM=&LBL=Materia>>. Acesso em: 28 nov. 2020.

IEA. **WORLD ENERGY BALANCES 2020 EDITION.** [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<[https://iea.blob.core.windows.net/assets/4f314df4-8c60-4e48-9f36-bfea3d2b7fd5/WorldBAL\\_2020\\_Documentation.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/4f314df4-8c60-4e48-9f36-bfea3d2b7fd5/WorldBAL_2020_Documentation.pdf)>.

IMA. **Vazamento de Óleo leva IMA ao Porto de Maceió.** [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<<http://www.meioambiente.al.gov.br/sala-de-imprensa/noticias/2008/03/vazamento-de-oleo-leva-ima-ao-porto-de-maceio>>.

IMA. **IMA apura vazamento de óleo diesel no Porto de Maceió.** [s.l.: s.n.].

Disponível em: <<http://www.meioambiente.al.gov.br/sala-de-imprensa/noticias/2013/04/ima-apura-vazamento-de-oleo-diesel-no-porto-de-maceio>>.

IMA. **Entidades estaduais de meio ambiente discutem aparecimento de manchas de óleo nas praias.**

Disponível em: <[www.ima.al.gov.br/entidades-estaduais-de-meio-ambiente-discutem-aparecimento-de-manchas-nas-praias/](http://www.ima.al.gov.br/entidades-estaduais-de-meio-ambiente-discutem-aparecimento-de-manchas-nas-praias/)>. Acesso em: 18 fev. 2021.

IMO. **GUIDE ON PRACTICAL METHODS FOR THE IMPLEMENTATION OF THE OPRC CONVENTION AND OPRC-HNS PROTOCOL, 2018.**

IMO. **Brief History of IMO.** [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<<https://www.imo.org/en/About/HistoryOfIMO/Pages/Default.aspx>>.

INEMA. **Acidente com o navio Golden Miller: Inema se reúne com comunidade em Ilha de Maré.** [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<<http://www.inema.ba.gov.br/2013/12/esclarecimentos-sobre-o-acidente-com-o-navio-golden-miller>>.

ISLAM, N.; JØRGENSEN, S. E. **Environmental Management of Marine Ecosystems.** 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2018.

ITOPF. **Oil Tanker Spill Statistics 2020.** [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<[https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/Company\\_Lit/Oil\\_Spill\\_Stats\\_publication\\_2020.pdf](https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/Company_Lit/Oil_Spill_Stats_publication_2020.pdf)>.

IUCN. **União Internacional para a Conservação da Natureza. Aves ameaçadas de extinção.**

Disponível em: <<http://savebrasil.org.br/aves-ameacadas-de-extincao>>. Acesso em: 1 abr. 2021.

Jl, H. et al. Degradation of petroleum hydrocarbons in seawater by simulated surface-level atmospheric ozone: Reaction kinetics and effect of oil dispersant. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, p. 427–440, 1 out. 2018.

JIMÉNEZ, S. et al. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 1 fev. 2018.

*Referências*

- KAMINSKY, W. et al. **Pyrolysis of oil sand or oil shale in heated fluidised bed**, 1983.
- KANG, C. U. et al. Pyrolytic remediation of crude oil-contaminated soil. **Science of the Total Environment**, v. 713, p. 136498, 15 abr. 2020.
- KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 71, n. 2, p. 95–122, jun. 2004.
- KIM, Y. et al. Decontamination of petroleum-contaminated soil via pyrolysis under carbon dioxide atmosphere. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, p. 117724, 1 nov. 2019.
- KING, M. D.; ELLIOTT, J. E.; WILLIAMS, T. D. Effects of petroleum exposure on birds: A review. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 142834, 10 fev. 2021.
- KLEIB, J. et al. Production of Portland cement clinker from French Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00629, 1 dez. 2021.
- KRISTENSEN, M.; JOHNSEN, A. R.; CHRISTENSEN, J. H. Super-complex mixtures of aliphatic- and aromatic acids may be common degradation products after marine oil spills: A lab-study of microbial oil degradation in a warm, pre-exposed marine environment. **Environmental Pollution**, v. 285, p. 117264, 15 set. 2021.
- KRUSKAL, W. H. Ordinal Measures of Association. **Journal of the American Statistical Association**, v. 53, n. 284, p. 814–861, dez. 1958.
- LAM, S. S. et al. Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 741–753, 1 jan. 2016.
- LANE, B.; ORTIZ-PARTIDA, P. J.; SANDOVAL-SOLIS, S. Extending water resources performance metrics to river ecosystems. **Ecological Indicators**, v. 114, p. 106336, 1 jul. 2020.
- LAPIS. **Laboratório de Análise e Processamento de Imagens de Satélites**. Disponível em: <<http://lapismet.com.br/dados/>>. Acesso em: 1 abr. 2021.
- LE PERA, E.; CRITELLI, S. Sourceland controls on the composition of beach and fluvial sand of the northern Tyrrhenian coast of Calabria, Italy: implications for actualistic petrofacies. **Sedimentary Geology**, v. 110, n. 1–2, p. 81–97, 1 maio 1997.
- LEE, T. et al. The enhanced thermolysis of heavy oil contaminated soil using CO<sub>2</sub> for soil remediation and energy recovery. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 28, n. August, p. 367–373, 2018.
- LEMOS, A. L. M. et al. Fake news as fake politics: the digital materialities of YouTube misinformation videos about Brazilian oil spill catastrophe. **Media, Culture and**

*Referências*

**Society**, v. 43, n. 5, p. 886–905, 4 jul. 2021.

LEVENE, H. Robust tests for equality of variances. In: ALTO, P. (Ed.). . **Contributions to Probability and Statistics: Essays in Honor of Harold Hotelling**, I. [s.l.] Stanford University Press, 1960. p. 278–292.

LEWANDOWSKI, W. M.; JANUSZEWICZ, K.; KOSAKOWSKI, W. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type—A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, n. March, p. 25–53, 1 jun. 2019.

LI, H. et al. Understanding the influence of microwave on the relative volatility used in the pyrolysis of Indonesia oil sands. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 7, p. 1485–1492, 2018.

LI, J. et al. A critical review on energy recovery and non-hazardous disposal of oily sludge from petroleum industry by pyrolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 406, p. 124706, 15 mar. 2021a.

LI, J. et al. Hazardous elements flow during pyrolysis of oily sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, p. 124986, 5 maio 2021b.

LI, L.; SHEN, X.; JIANG, M. Characteristics of total petroleum hydrocarbon contamination in sediments in the Yangtze Estuary and adjacent sea areas. **Continental Shelf Research**, v. 175, p. 110–115, 1 mar. 2019.

LILLIEFORS, H. W. On the Kolmogorov–Smirnov test or the exponential distribution with mean unknown. **Journal of the American Statistical Association**, v. 64, p. 387–389, 1969.

LILLIEFORS, H. W. The Kolmogorov–Smirnov and other distance tests for the Gamma distribution and for the extreme-value distribution when parameters must be estimated. **George Washington University**, 1973.

LIMA, R. G. et al. **Posicionamento do Grupo de Assessoramento Técnico (GAT) e Colaboradores do Plano de Ação Nacional para Conservação das Aves Limícolas Migratórias sobre o derrame de óleo nas praias do nordeste**. [s.l.: s.n.].

LIN, H. et al. Pollution and ecological risk assessment, and source identification of heavy metals in sediment from the Beibu Gulf, South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 168, p. 112403, 1 jul. 2021.

LIU, Y. et al. Pyrolysis of heavy hydrocarbons in weathered petroleum-contaminated soil enhanced with inexpensive additives at low temperatures. **Journal of Cleaner Production**, v. 302, p. 127017, 15 jun. 2021.

LOPES, P. F. M. et al. Fisheries, tourism, and marine protected areas: Conflicting or synergistic interactions? **Ecosystem Services**, v. 16, p. 333–340, 1 dez. 2015.

LOPES, P. F. M. et al. Tourism as a driver of conflicts and changes in fisheries value chains in Marine Protected Areas. **Journal of Environmental Management**, v. 200,

*Referências*

p. 123–134, 15 set. 2017.

LÓPEZ, M. et al. Factors influencing the rate of beach sand wear: Activation layer thickness and sediment durability. **Science of The Total Environment**, v. 658, p. 367–373, 25 mar. 2019.

LOURENÇO, R. A. et al. Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, n. May, p. 111219, jul. 2020.

LU, H. et al. Leakage detection techniques for oil and gas pipelines: State-of-the-art. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 98, p. 103249, abr. 2020.

LU, Y. et al. Major threats of pollution and climate change to global coastal ecosystems and enhanced management for sustainability. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 239, p. 670–680, 1 ago. 2018.

LUO, H. et al. Insights into oil recovery, soil rehabilitation and low temperature behaviors of microwave-assisted petroleum-contaminated soil remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 377, n. May, p. 341–348, 2019.

MA, X. et al. Study on vacuum pyrolysis of oil sands by comparison with retorting and nitrogen sweeping pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 163, p. 51–59, 1 ago. 2017.

MA, Y.; LI, S. The pyrolysis, extraction and kinetics of Buton oil sand bitumen. **Fuel Processing Technology**, v. 100, p. 11–15, 1 ago. 2012.

MACINTYRE, A. J. **Bombas e Instalações de Bombeamento**. 2. ed. RIO DE JANEIRO: GUANABARA S.A., 1987.

MADHUBASHANI, A. M. P. et al. Propensity and appraisal of biochar performance in removal of oil spills: A comprehensive review. **Environmental Pollution**, v. 288, p. 117676, nov. 2021.

MAGALHÃES, K. M. et al. Oil spill + COVID-19: A disastrous year for Brazilian seagrass conservation. **Science of the Total Environment**, v. 764, p. 142872, 2021.

MAGRIS, R. A.; GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, n. December 2019, p. 110961, 1 abr. 2020.

MAHAPATRA, N. et al. Pyrolysis of asphaltenes in an atmospheric entrained flow reactor: A study on char characterization. **Fuel**, v. 152, p. 29–37, jul. 2015.

MALAKAR, S. et al. Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery wastewater—A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, p. 441–461, 1 nov. 2017.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. [s.l.] Interciência, 2005.

*Referências*

- MARINHA DO BRASIL. **Convenção Internacional Sobre Responsabilidade Civil Em Danos Causados Por Poluição Por Óleo, 1992**, 1992. Disponível em: <<https://www.ccaimo.mar.mil.br/ccaimo/clc>>. Acesso em: 25 abr. 2021
- MARINHA DO BRASIL. **PORTARIA Nº 263/MB, DE 10 DE OUTUBRO DE 2000**, 2000a. Disponível em: <<https://www.ccaimo.mar.mil.br/ccaimo/sec-imo-legislacao-rpb-imo/portaria-de-alteracao-de-nome>>
- MARINHA DO BRASIL. **Bono Especial nº 677, de 08/11/00**, 2000b. Disponível em: <<https://www.ccaimo.mar.mil.br/ccaimo/sec-imo-legislacao-rpb-imo/bono-de-ativacao>>
- MARINHA DO BRASIL. **Aprovado o Dia nacional da Amazônia Azul**. Disponível em: <<https://www.naval.com.br/blog/2015/10/31/aprovado-o-dia-nacional-da-amazonia-azul/>>. Acesso em: 3 abr. 2021.
- MARINHA DO BRASIL. **Nota à imprensa - Comando de Operações Navais**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[https://www.marinha.mil.br/sites/default/files/nota\\_a\\_imprensa\\_](https://www.marinha.mil.br/sites/default/files/nota_a_imprensa_)>.
- MARINHA DO BRASIL. **Centro de Comunicação Social da Marinha: Nota à Imprensa**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[www.marinha.mil.br](http://www.marinha.mil.br)>.
- MARINHA DO BRASIL. **CENTRO DE COMUNICAÇÃO SOCIAL DA MARINHA: NOTA À IMPRENSA**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[www.marinha.mil.br](http://www.marinha.mil.br)>.
- MARINHA DO BRASIL. **Comissão Interministerial para os Recursos do Mar**. Disponível em: <<https://www.marinha.mil.br/secirm/amazoniaazul>>. Acesso em: 4 abr. 2021a.
- MARINHA DO BRASIL. **Convenções e Códigos: Organização Marítimica Internacional**. Disponível em: <<https://www.ccaimo.mar.mil.br/ccaimo/convencoes-e-codigos/convencoes>>. Acesso em: 4 abr. 2021b.
- MARTÍNEZ, J. D. An overview of the end-of-life tires status in some Latin American countries: Proposing pyrolysis for a circular economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, p. 111032, 1 jul. 2021.
- MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**. RIO DE JANEIRO: UFRJ, 1997.
- MCLACHLAN, A.; DEFEO, O. **The Ecology of Sandy Shores**. 3. ed. [s.l.] Academic Press, 2017.
- MCVITTIE, A.; FACCIOLI, M. Biodiversity and ecosystem services net gain assessment: A comparison of metrics. **Ecosystem Services**, v. 44, p. 101145, 1 ago. 2020.
- MENDOZA-CARRANZA, M. et al. Distribution and bioconcentration of heavy metals in a tropical aquatic food web: A case study of a tropical estuarine lagoon in SE Mexico. **Environmental Pollution**, v. 210, p. 155–165, 1 mar. 2016.

*Referências*

- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002** Governo do Brasil, 2002a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>>
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 307, DE 5 DE JULHO DE 2002**, 2002b.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **RESOLUÇÃO CONAMA/MMA Nº 499, DE 6 DE OUTUBRO DE 2020**, 2020. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-conama/mma-n-499-de-6-de-outubro-de-2020-281790575>>
- MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL. **Ação Civil Pública (Nº 0805679-61.2019.4.05.8500)**. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/grandes-casos/oleo-na-costa-brasileira/atuacao-do-mpf>>. Acesso em: 17 fev. 2020a.
- MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL. **Ação civil pública Nº 0805679-61.2019.4.05.8500**, 2019b.
- MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL. **Operação Mácula: MPF e PF no RN obtêm mandados envolvendo navio suspeito de derramamento de óleo**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/rn/sala-de-imprensa/noticias-rn/operacao-macula-mpf-e-pf-no-rn-obtem-mandados-envolvendo-navio-suspeito-de-derramamento-de-oleo>>.
- MIRNAGHI, F. S. et al. Rapid fingerprinting of spilled petroleum products using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor and principal component analysis. **Chemosphere**, v. 208, p. 185–195, 1 out. 2018.
- MISHRA, A. et al. Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 150, p. 111446, 1 out. 2021.
- MOHAMMED, J. I. et al. Oil revenues and economic growth in oil-producing countries: The role of domestic financial markets. **Resources Policy**, v. 69, p. 101832, 1 dez. 2020.
- MONTECCHI, T.; RUSSO, D.; LIU, Y. Searching in Cooperative Patent Classification: Comparison between keyword and concept-based search. **Advanced Engineering Informatics**, v. 27, n. 3, p. 335–345, 1 ago. 2013.
- MUTHUKAMALAM, S. et al. Characterization of dioxygenases and biosurfactants produced by crude oil degrading soil bacteria. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 48, n. 4, p. 637–647, out. 2017.
- NAI, C. et al. Potentially contamination and health risk to shallow groundwater caused by closed industrial solid waste landfills: Site reclamation evaluation strategies. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 125402, 1 mar. 2021.
- NEUPARTH, T. et al. Review of oil and HNS accidental spills in Europe: Identifying major environmental monitoring gaps and drawing priorities. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 6, p. 1085–1095, 1 jun. 2012.

*Referências*

- NICZYPORUK, H.; URPELAINEN, J. Taking a gamble: Chinese overseas energy finance and country risk. **Journal of Cleaner Production**, v. 281, p. 124993, 25 jan. 2021.
- NIE, C. CHEN et al. Cleaner utilization of non-metallic components in separation tailings of waste printed circuit board: Pyrolysis oil, calorific value and building aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120976, 10 jun. 2020.
- NOAA. **Office for Coastal Management**. Disponível em: <<https://coast.noaa.gov/states/fast-facts/tourism-and-recreation.html>>. Acesso em: 14 ago. 2020.
- NUKAPOTHULA, S. et al. Potential impact of the extensive oil spill on primary productivity in the Red Sea waters. **Continental Shelf Research**, v. 222, p. 104437, 1 jun. 2021.
- O ESTADO DE SÃO PAULO. **Entenda o vazamento nas praias do nordeste e do sudeste**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://sustentabilidade.estadao.com.br/noticias/geral,entenda-o-vazamento-de-petroleo-em-praias-do-nordeste,70003026922>>.
- OILSTATES INDUSTRIES. **Connectinh the Energy Future**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://oilstates.com/wp-content/uploads/OilStatesCorporateOverview022020.pdf>>.
- OJEWUMI, M. E. et al. Bioremediation: Data on biologically-mediated remediation of crude oil (Escravos Light) polluted soil using *Aspergillus niger*. **Chemical Data Collections**, v. 17–18, p. 196–204, 1 dez. 2018.
- OLISAH, C.; ADAMS, J. B.; RUBIDGE, G. The state of persistent organic pollutants in South African estuaries: A review of environmental exposure and sources. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 219, p. 112316, 1 ago. 2021.
- OLIVEIRA, E. M. et al. Immediate social and economic impacts of a major oil spill on Brazilian coastal fishing communities. **Marine Pollution Bulletin**, v. 164, n. July 2020, 2021.
- OLIVEIRA, L. M. T. D. M. **CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS FIBRAS DE PAINA (Ceiba pentandra (L.) Gaertn) DO NORDESTE BRASILEIRO NA SORÇÃO DE ÓLEO DIESEL**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS, 2020.
- OMI. **Treaties and international agreements registered or filed and recorded with the Secretariat of the United Nations**, 1995. Disponível em: <<https://treaties.un.org/Pages/showDetails.aspx?objid=08000002800aada6>>
- ONU. **United Nations Conference to Support the Implementation of Sustainable Development Goal 14: Conserve and sustainably use the oceans, seas and marine resources for sustainable development**. Ocean Conference. **Anais...2016a** Disponível em: <[https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0251107X00020617/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0251107X00020617/type/journal_article)>

*Referências*

ONU. **United Nations Conference to Support the Implementation of Sustainable Development Goal 14: Conserve and sustainably use the oceans, seas and marine resources for sustainable development.** Ocean Conference.

**Anais...**2016bDisponível em:

<[https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0251107X00020617/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0251107X00020617/type/journal_article)>

ONYENA, A. P.; SAM, K. A review of the threat of oil exploitation to mangrove ecosystem: Insights from Niger Delta, Nigeria. **Global Ecology and Conservation**, v. 22, p. e00961, 1 jun. 2020.

OPEC. **2019 World Outlook Oil 2040.** [s.l.] Organization of the Petroleum Exporting Countries, 2019.

OPPELT, E. T. Hazardous waste destruction. **Environmental Science & Technology**, v. 20, n. 4, p. 312–318, 1 abr. 1986.

OSSAI, I. C. et al. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100526, 1 fev. 2020.

OTSU, N. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. **IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics**, v. 9, n. 1, p. 62–66, jan. 1979.

OVALLES, C.; MOIR, M. E. **The Boduszynski Continuum: Contributions to the Understanding of the Molecular Composition of Petroleum.** Washington, DC: American Chemical Society, 2018. v. 1282

PARK, Y. C. et al. Study of pyrolysis kinetics of Alberta oil sand by thermogravimetric analysis. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 6, p. 1608–1612, 16 nov. 2009.

PENA, P. G. L. et al. Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 36, n. 2, p. e00231019, 31 jan. 2020.

PÉREZ, I.; GONZÁLEZ, M. M.; JIMÉNEZ, J. L. Size matters? Evaluating the drivers of waste from ships at ports in Europe. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 57, n. October, p. 403–412, 1 dez. 2017.

PERNAMBUCO. **Decreto Distrital Nº. 078/2014, de 26 de dezembro de 2014,** 2014.

PHADNIS, M. A. Sample size calculation for small sample single-arm trials for time-to-event data: Logrank test with normal approximation or test statistic based on exact chi-square distribution? **Contemporary Clinical Trials Communications**, v. 15, p. 100360, set. 2019.

POLÍCIA FEDERAL. **Polícia Federal deflagra operação que visa esclarecer derramamento de óleo no litoral brasileiro.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.gov.br/pf/pt-br/assuntos/noticias/2019/11/policia-federal-deflagra>>

*Referências*

operacao-que-visa-esclarecer-derramamento-de-oleo-no-litoral-brasileiro>.

POLYAK, Y. M. et al. Effect of remediation strategies on biological activity of oil-contaminated soil - A field study. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 126, p. 57–68, 1 jan. 2018.

POPA, M.; ONUȚU, I. Studies on the Seed Germination Changes after Thermal Decontamination of Crude Oil Polluted Soils. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 10, p. 452–457, 1 jan. 2016.

PRASAD, S. K.; KAKATI, A.; SANGWAI, J. S. Rheology of heavy crude oil and asphaltene-polymer composite blends. In: **Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 161–192.

RAMAKRISHNAN, S. et al. Nanomaterials in integrated methods for soil remediation (biological/physiological combination processes). **Nanomaterials for Soil Remediation**, p. 445–462, 1 jan. 2021.

RAWAL, A. et al. Mineral–Biochar Composites: Molecular Structure and Porosity. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 14, p. 7706–7714, 19 jul. 2016.

RÊGO, J. C. L.; SOARES-GOMES, A.; DA SILVA, F. S. Loss of vegetation cover in a tropical island of the Amazon coastal zone (Maranhão Island, Brazil). **Land Use Policy**, v. 71, p. 593–601, 1 fev. 2018.

REN, X. et al. Effect of exogenous carbonaceous materials on the bioavailability of organic pollutants and their ecological risks. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 116, p. 70–81, 1 jan. 2018.

RIOS, M. C. et al. Capability of Paraguaçu estuary (Todos os Santos Bay, Brazil) to form oil–SPM aggregates (OSA) and their ecotoxicological effects on pelagic and benthic organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 364–371, 15 jan. 2017.

ROCHA, D. H. D.; SIQUEIRA, D. S.; SILVA, R. J. Effects of coal compositions on the environment and economic feasibility of coal generation technologies. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 47, p. 101500, 1 out. 2021.

RODRIGUES, M. A. **Direito ambiental esquematizado**. 5. ed. São Paulo: Saraiva Educação, 2018.

RODRIGUES, T.; BRAGHINI JUNIOR, A. Technological prospecting in the production of charcoal: A patent study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 111, p. 170–183, 1 set. 2019.

ROMÁN-SIERRA, J.; MUÑOZ-PÉREZ, J. J.; NAVARRO-PONS, M. Beach nourishment effects on sand porosity variability. **Coastal Engineering**, v. 83, p. 221–232, 1 jan. 2014.

RÖMBKE, J. et al. Legislation and ecological quality assessment of soil: implementation of ecological indication systems in Europe. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 62, n. 2, p. 201–210, 1 out. 2005.

*Referências*

- ROSS, M. L. What do we know about export diversification in oil-producing countries? **The Extractive Industries and Society**, v. 6, n. 3, p. 792–806, 1 jul. 2019.
- SABORIMANESH, N. Toward sustainable remediation of oil sands fine Tailings-A review. **Journal of Environmental Management**, v. 288, n. March, p. 112418, 2021.
- SALIMNEZHAD, A.; SOLTANI-JIGHEH, H.; SOORKI, A. A. Effects of oil contamination and bioremediation on geotechnical properties of highly plastic clayey soil. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, v. 13, n. 3, p. 653–670, 1 jun. 2021.
- SALISU, Z. M. et al. Development of kenaf shive bio-mop via surface deposit technique for water remediation from crude oil spill contamination. **Results in Engineering**, v. 3, p. 100020, 1 set. 2019.
- SANTOS, H. F. et al. Contaminação de recifes de coral por petróleo e seus derivados. **Museu Nacional/Universidade Federal do Rio de Janeiro**, p. 183–194, 2016.
- SANTOS, K. J. L. et al. Wodyetia bifurcata biochar for methylene blue removal from aqueous matrix. **Bioresource Technology**, v. 293, p. 122093, 1 dez. 2019.
- SCHLACHER, T. A. et al. Human threats to sandy beaches: A meta-analysis of ghost crabs illustrates global anthropogenic impacts. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 169, p. 56–73, 5 fev. 2016.
- SCOPUS. . Disponível em: <<http://www.scopus.com>>. Acesso em: 10 mar. 2021.
- SEPLAG/AL. **Microrregiões do Estado de Alagoas**. Maceió-AL: [s.n.]. Disponível em: <<https://dados.gov.br/dataset/microrregioes-do-estado-de-alagoas1>>.
- SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, 1965.
- SILVA, S. S. V. **Avaliação da metodologia de classificação SARA de óleos brutos e estudo da redução de escala**. [s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2016.
- SINGHOTA, G. S. IMO's role in promoting oil spill preparedness. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 2, n. 4, p. 207–215, 1 jan. 1995.
- SOARES, M. DE O. et al. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, v. 115, n. November 2019, p. 103879, 1 maio 2020.
- SOLANO-RODRÍGUEZ, B. et al. Implications of climate targets on oil production and fiscal revenues in Latin America and the Caribbean. **Energy and Climate Change**, v. 2, p. 100037, 1 dez. 2021.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica - Volume 2**. 10. ed. [s.l.] LTC, 2012.

*Referências*

- SOMASUNDARAN, P. et al. **Oil Spill Remediation: Colloid Chemistry-Based Principles and Solutions**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2014.
- SPEARMAN, C. Correlation calculated from faulty data. **British Journal of Psychology**, v. 3, p. 271–295, 1910.
- SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 5. ed. [s.l.] CRC Press, 2014.
- SPEIGHT, J. G. **The Refinery of the Future**. 2. ed. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2020.
- SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2009.
- SUCIU, M. C. et al. Evaluation of environmental quality of sandy beaches in southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 2, p. 133–142, 2017.
- TAN, A. K. **Vessel-Source Marine Pollution: The Law and Politics of International Regulation**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- TRADING ECONOMICS. **Crude Oil Production**. Disponível em: <[>](https://tradingeconomics.com/brazil/crude-oil-production#:~:text=Crude Oil Production in Brazil averaged 1767.23 BBL%2FD%2F1K,1K in May of 1995.></a>>.</p><p>TRADING ECONOMICS. <b>Crude Oil Production</b>. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<a href=)>.
- TRAN, Q. K. et al. Fast pyrolysis of pitch pine biomass in a bubbling fluidized-bed reactor for bio-oil production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 168–179, 25 jun. 2021.
- TREVIZANI, J. L. B. et al. **Auditorias ambientais compulsórias: instrumento para minimização de acidentes com derramamento de petróleo**. [s.l.] Meio Ambiente e Sustentabilidade, 2014.
- UFAL. **Portaria Nº 1419 UFAL.pdf**, 2019. Disponível em: <[>](https://sites2.ufal.br/portarias/media/2019/1/1419.pdf)>
- UNIÃO EUROPEIA. Regulamento (UE) 2021/241 do Parlamento Europeu e do Conselho. **Jornal Oficial da União Europeia**, p. 17–57, 2021.
- VIANNA, L. F. Resolução CONAMA nº 393/2007: Uma Releitura pela Proporcionalidade. **Revista Brasileira de Direito do Petróleo, Gás e Energia**, v. 5, n. 1, p. 211–224, 2018.
- VIDONISH, J. E. et al. Pyrolytic Treatment and Fertility Enhancement of Soils Contaminated with Heavy Hydrocarbons. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 5, p. 2498–2506, 1 mar. 2016a.
- VIDONISH, J. E. et al. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. **Engineering**, v. 2, n. 4, p.

*Referências*

426–437, dez. 2016b.

WANG, H. et al. Effect of high heating rates on products distribution and sulfur transformation during the pyrolysis of waste tires. **Waste Management**, v. 118, p. 9–17, 1 dez. 2020a.

WANG, S. et al. Environmental impacts from conventional and shale gas and oil development in China considering regional differences and well depth. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 167, p. 105368, 1 abr. 2021a.

WANG, Z. et al. Pyrolysis characteristics and products distribution of petroleum sludges. **Environmental Technology**, p. 1–14, 17 dez. 2020b.

WANG, Z. et al. The chemical structure and thermal evolution of oil Sands bitumen: Experimental and molecular simulation study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 158, p. 105271, 1 set. 2021b.

WENDLANDT, W. W. Inorganic Thermogravimetric Analysis. By Clement Duval. **Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 435–436, 1 mar. 1965.

WWF-BRASIL. **que se sabe até agora sobre o derramamento de óleo no Nordeste**. Disponível em: <[https://www.wwf.org.br/informacoes/noticias\\_meio\\_ambiente\\_e\\_natureza/?73944/O-que-se-sabe-ate-agora-sobre-o-derramamento-de-oleo-no-Nordeste](https://www.wwf.org.br/informacoes/noticias_meio_ambiente_e_natureza/?73944/O-que-se-sabe-ate-agora-sobre-o-derramamento-de-oleo-no-Nordeste)>. Acesso em: 26 fev. 2020.

YAN, Y. et al. A new method for calculating the primary porosity of unconsolidated sands based on packing texture: Application to modern beach sand. **Marine and Petroleum Geology**, v. 98, p. 384–396, 1 dez. 2018.

YANG, F. et al. The Interfacial Behavior between Biochar and Soil Minerals and Its Effect on Biochar Stability. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 2264–2271, 1 mar. 2016.

YANG, Z. et al. Effect of evaporative weathering and oil-sediment interaction on the fate and behavior of diluted bitumen in marine environments. Part 2. The water accommodated and particle-laden hydrocarbon species and toxicity of the aqueous phase. **Chemosphere**, v. 191, p. 145–155, 1 jan. 2018.

YAU, Y. HUNG et al. Evaluation of different demulsifiers for Marpol oil waste recovery. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 40–49, 1 jun. 2017.

YILMAZ, A. V.; ÜNER, S. Sedimentary architecture of the undeformed Lower Miocene Görendağı Submarine Fan deposits from Neo-Tethys Ocean (Eastern Anatolia-Turkey): Tectonic control on preservation of fan morphology. **Journal of African Earth Sciences**, v. 173, p. 104028, 1 jan. 2021.

ZABBEY, N.; SAM, K.; ONYEBUCHI, A. T. Remediation of contaminated lands in the Niger Delta, Nigeria: Prospects and challenges. **Science of The Total Environment**, v. 586, p. 952–965, 15 maio 2017.

ZACHARIAS, D. C.; GAMA, C. M.; FORNARO, A. Mysterious oil spill on Brazilian

*Referências*

coast: Analysis and estimates. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, n. November 2020, p. 112125, 1 abr. 2021.

ZHANG, J. et al. **Dry distiller and oil sand pyrolysis-dry distillation system**, 2013.

ZHANG, Z. et al. Alternative integration strategies for simultaneous energy recovery and separation of oil sands pyrolysis products. **Fuel**, v. 249, n. March, p. 400–410, 2019.

ZHONG, S. **Oil sand separation and pyrolysis device**, 2017.

## **APÊNDICE A**

---

## **APÊNDICE A**

### PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO (UNIDADE PIROLÍTICA EXPERIMENTAL)

- A atividade necessita de liberação de acesso e acompanhamento do supervisor responsável, após treinamento por profissional habilitado em NR-13;
- Antes de iniciar as atividades, certificar-se da utilização dos EPIs e demais procedimentos de segurança necessários à Atividade;
- Registrar, em local apropriado, os dados dos envolvidos com a operação, data e hora de início e de fim, além de possíveis ocorrências;
- Antes de ligar os equipamentos, realizar uma minuciosa inspeção dos componentes da Unidade. Usar checklist dos componentes – partida e parada;
- Após o checklist ser concluído, iniciar a operação da Unidade acionando a partida do banho termostaticado;
- Programar a temperatura desejada, no painel;
- Realizar uma inspeção, procurando possíveis vazamentos no circuito de fluido frio;
- Se identificado algum vazamento ou anomalia, marcar o local, desligar o banho e realizar a manutenção corretiva;
- Caso não identifique vazamentos ou anomalias, ou após realizar a manutenção corretiva, aguardar 15 minutos após alcance da temperatura desejada;
- O segundo componente a ser acionado é a bomba de vácuo. Conectar o equipamento na rede elétrica e apertar o botão ligar;
- Realizar uma inspeção, buscar possíveis vazamentos no circuito de fluido quente;
- Se identificado algum vazamento ou anomalia, marcar o local, desligar a bomba de vácuo e realizar a manutenção corretiva;
- Caso não identifique vazamentos ou anomalias, ou após realizar a manutenção corretiva, aguarde 15 minutos após alcance da pressão desejada;
- Antes de acionar o terceiro componente da Unidade, o forno, deve-se verificar o posicionamento dos recipientes coletores de condensados, aferir a massa do material a ser estudado na pirólise e o dispor no reator;

*Apêndice A*

- Certificar-se da vedação adequada para a tampa do reator e uma quantidade da amostra compatível com os parâmetros de projeto;
- Após interligação da tubulação, que sai do reator em direção aos condensadores, uma nova inspeção deverá ser realizada, buscando vazamentos, obstruções ou anomalias nos circuitos do fluido quente e do fluido frio;
- Na sequência, programar a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência do reator, no módulo de controle do forno. Acionar o forno;
- Realizar uma inspeção, buscar possíveis vazamentos no circuito de fluido quente;
- Se identificado algum vazamento ou anomalia, marcar o local, desligar o forno e realizar a manutenção corretiva;
- Neste caso a amostra deverá ser desprezada;
- Caso não identifique vazamentos ou anomalias, ou após realizar a manutenção corretiva, certifique-se da estabilidade dos parâmetros programados em todos os componentes da Unidade;
- Estando os parâmetros conforme o planejamento dos ensaios, realizar o acompanhamento periódico do desenvolvimento da pirólise;
- Findo a programação estabelecida, desligar o forno e aguardar o completo resfriamento do reator até a temperatura ambiente;
- Após a equalização da temperatura do reator à temperatura ambiente, desligar o banho termostaticado e a bomba de vácuo;
- Realizar a abertura do reator com as ferramentas adequadas, com o cuidado para não contaminar a amostra no seu interior;
- Aferir a massa da amostra sólida e registrá-la, para cálculos futuros, acondicionando-a em recipiente adequado;
- Mensurar e registrar também a massa de condensado obtido nos recipientes, situados abaixo dos condensadores;
- Realizar a limpeza dos equipamentos e circuitos que compõem a Unidade, além de registrar essa etapa por meio de fotografia e inspeção do supervisor, a constar no relatório de passagem de serviço.