

Impactos das Tecnologias nas Engenharias 6

**Franciele Bonatto
João Dallamuta
Julio Cesar de Souza Francisco
(Organizadores)**

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Julio Cesar de Souza Francisco
(Organizadores)

Impactos das Tecnologias nas Engenharias

6

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

I34 Impactos das tecnologias nas engenharias 6 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, João Dallamuta, Julio Cesar de Souza Francisco. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 6)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia.

ISBN 978-85-7247-159-6

DOI 10.22533/at.ed.596191303

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.
I. Bonatto, Franciele. II. Dallamuta, João. III. Francisco, Julio Cesar de Souza.

CDD 658.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

Nesta obra temos um compendio de pesquisas realizadas por alunos e professores atuantes em engenharia e tecnologia com contribuições para a melhoria da sustentabilidade. São apresentados trabalhos teóricos e vários resultados práticos de diferentes formas de aplicação e processos que visam a melhoria de dados causados ao ambiente.

Outra característica dos capítulos que compõe este livro é o fato de estarem relacionadas com atividades de pesquisa de diferentes naturezas em várias áreas da engenharia e tecnológica, uma visão multidisciplinar com contribuições relevantes por meio de resultados e discussões, muitas de cunho prático e com grande aplicabilidade.

De abordagem objetiva, a obra se mostra de grande relevância para graduandos, alunos de pós-graduação, docentes e profissionais, apresentando temáticas e metodologias diversificadas, em situações reais

Aos autores, agradecemos pela confiança e espírito de parceria.

Boa leitura

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Julio Cesar de Souza Francisco

Gestão, Tecnologia e Engenharia: Sustentabilidade

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
TECNOLOGIA SUSTENTÁVEL: MONTAGEM E MANUTENÇÃO DE COMPUTADORES A PARTIR DO REUSO DO LIXO ELETRÔNICO	
<i>Jocimar Fernandes</i>	
<i>André Rubim Mattos</i>	
<i>Ana Lucia Louzada Fernandes</i>	
DOI 10.22533/at.ed.5961913031	
CAPÍTULO 2	8
SUSTENTABILIDADE NA CONSTRUÇÃO CIVIL: O SISTEMA LEED E A CERTIFICAÇÃO DA ARENA CASTELÃO	
<i>Antonio Auriseu Nogueira Pinheiro</i>	
<i>Antonio Leandro Cordeiro de Medeiros</i>	
<i>Letícia Oliveira Cunha</i>	
<i>Mérsia Nogueira Maia</i>	
<i>Moisés Rocha Farias</i>	
<i>Narcélio Mesquita Aires Filho</i>	
<i>Thaís Mota Marques</i>	
DOI 10.22533/at.ed.5961913032	
CAPÍTULO 3	20
EVOLUÇÃO DAS ESPECIFICAÇÕES DA GASOLINA AUTOMOTIVA NO BRASIL A PARTIR DE 2001	
<i>Vanjoaldo R. Lopes Neto</i>	
<i>Leonardo S. G. Teixeira</i>	
<i>Tailee M. A. Cruz</i>	
<i>Ioneide P. Martins</i>	
DOI 10.22533/at.ed.5961913033	
CAPÍTULO 4	41
TAXA DE EVAPORAÇÃO DA GASOLINA GRID EM TANQUES DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS: UMA AVALIAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	
<i>Thiago da Silva André</i>	
<i>Francisco de Assis Oliveira Fontes</i>	
<i>Cleiton Rubens Formiga Barbosa</i>	
<i>Cleiton Rubens Formiga Barbosa Júnior</i>	
<i>Isaac Pércles Maia de Medeiros</i>	
DOI 10.22533/at.ed.5961913034	
CAPÍTULO 5	51
TAXA DE EVAPORAÇÃO DO DIESEL S10 EM TANQUES DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS: UMA AVALIAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	
<i>Thiago da Silva André</i>	
<i>Francisco de Assis Oliveira Fontes</i>	
<i>Cleiton Rubens Formiga Barbosa</i>	
<i>Cleiton Rubens Formiga Barbosa Júnior</i>	
<i>Isaac Pércles Maia de Medeiros</i>	
DOI 10.22533/at.ed.5961913035	

CAPÍTULO 6 61

ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

João Evangelista Neto
Edry Antonio Garcia Cisneros
José Costa de Macêdo Neto
Eduardo Rafael Barreda del Campo
Weberson Santos Ferreira
Ricardo Wilson Aguiar da Cruz

DOI 10.22533/at.ed.5961913036

CAPÍTULO 7 72

ANÁLISE DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA GASOLINA E ÓLEO DIESEL COMERCIALIZADOS EM AREIA BRANCA/RN, CONFORME ESPECIFICAÇÕES DA ANP

Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado
João Luiz Porfirio da Silva
Ana Catarina Fernandes Coriolano
Jardel Dantas da Cunha
Antonio Souza de Araujo

DOI 10.22533/at.ed.5961913037

CAPÍTULO 8 81

PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ULTRASSOM A PARTIR DE GORDURA ANIMAL PROVENIENTE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Matheus Cavali
Valéria Pelizzer Casara
Guilherme Martinez Mibielli
João Paulo Bender
Wagner Luiz Priamo

DOI 10.22533/at.ed.5961913038

CAPÍTULO 9 92

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE COCO A SER UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA

Silvanito Alves Barbosa
João Vicente Santiago do Nascimento
Fernanda de Souza Stingelin
Glauber Vinícius Pinto de Barros
Lucas Alves Batista Santos
Iasmin Souza Cruz

DOI 10.22533/at.ed.5961913039

CAPÍTULO 10 101

TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO OFFSHORE

Wellington Crispim Cardoso
Guillermo Ruperto Martín-Cortés

DOI 10.22533/at.ed.59619130310

CAPÍTULO 11 112

GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA PERFURAÇÃO OFFSHORE

Bianca de Couto Dantas Romualdo
Lúcia Maria de Araújo Lima Gaudêncio

DOI 10.22533/at.ed.59619130311

CAPÍTULO 12 128

SIMULAÇÃO DE UM VAZAMENTO DE ÓLEO DURANTE UMA OPERAÇÃO OFFLOADING

Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues
Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza
Paulo Emanuel Medeiros Paula
Davith da Silva Campos
Luís Jorge Mesquita de Jesus

DOI 10.22533/at.ed.59619130312

CAPÍTULO 13 134

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE PREPARO DE AMOSTRA DE PETRÓLEO PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR ICP-OES

Izabel Kaline da Silva Oliveira
Álvaro Gustavo P. Galvão
Larissa Sobral Hilário
Tatiane de A. Maranhão
Djalma Ribeiro da Silva

DOI 10.22533/at.ed.59619130313

CAPÍTULO 14 140

POTENCIAL USO DA AGUA PRODUZIDA REAL E SINTÉTICA COMO DISPERSANTE EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS: INFLUÊNCIA NOS PARÂMETROS REOLÓGICOS, DE FILTRAÇÃO E CORROSIVIDADE

Jardel Dantas da Cunha
Keila Regina Santana Fagundes
Ana Karoline de Sousa Oliveira
Gecilio Pereira da Silva
Rodrigo Cesar Santiago
Juddson Diniz Medeiros

DOI 10.22533/at.ed.59619130314

CAPÍTULO 15 151

UTILIZAÇÃO DE BIOSSORVENTES PARA REMOÇÃO DE BENZENO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Yasmin Maria da Silva Menezes
Evelyne Nunes de Oliveira Galvão
Aécia Seleide Dantas dos Anjos
Raoni Batista dos Anjos
Djalma Ribeiro da Silva

DOI 10.22533/at.ed.59619130315

CAPÍTULO 16 163

REMOÇÃO DE FENOL EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS ATRAVÉS DE BIOFILME SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO ESTUDO EM BATELADA

Josiane Bampi
Heraldo Baialardi Ribeiro
Tainá Cristini Da Silva
Adriana Dervanoski
Gean Delise Leal Pasquali Vargas

DOI 10.22533/at.ed.59619130316

CAPÍTULO 17	172
AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE VERMICULITA ATIVADA POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA PARA REMOÇÃO DE BTX EM ÁGUA	
<i>Débora Karina da Silva Guimarães</i>	
<i>Nayonara Karolynne Costa de Araújo</i>	
<i>Amanda Duarte Gondim</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.59619130317	
CAPÍTULO 18	181
ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE BTX PRESENTE EM ÁGUA CONTAMINADA COM GASOLINA UTILIZANDO FE/AL₂O₃ COMO ADSORVENTES	
<i>Nayonara Karolynne Costa de Araújo</i>	
<i>Débora Karina da Silva Guimarães</i>	
<i>Amanda Duarte Gondim</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.59619130318	
CAPÍTULO 19	189
ESTUDO DA REMOÇÃO DE SURFACTANTES DA ÁGUA PRODUZIDA POR MEIO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS	
<i>Letícia Gracyelle Alexandre Costa</i>	
<i>Álvaro Gustavo Paulo Galvão</i>	
<i>Ana Gabriela Soares da Silva</i>	
<i>Henrique Borges de Moraes Juviano</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.59619130319	
CAPÍTULO 20	198
ESTUDO DA CONVERSÃO DE ENERGIA USANDO DISPOSITIVOS BASEADOS EM MATERIAIS PIEZO-ELÉTRICO APOIADOS EM PLATAFORMAS APORTICADAS	
<i>Aline de Oliveira Schonarth</i>	
<i>Jorge Luis Palacios Felix</i>	
DOI 10.22533/at.ed.59619130320	
SOBRE OS ORGANIADORES	203

TECNOLOGIA SUSTENTÁVEL: MONTAGEM E MANUTENÇÃO DE COMPUTADORES A PARTIR DO REUSO DO LIXO ELETRÔNICO

Jocimar Fernandes

Faculdade Multivix

Cachoeiro de Itapemirim - ES

André Rubim Mattos

Faculdade Multivix

Cachoeiro de Itapemirim – ES

Ana Lucia Louzada Fernandes

Faculdade Multivix

Cachoeiro de Itapemirim – ES

RESUMO: A busca pela conciliação entre desenvolvimento econômico, social e ambiental é um grande desafio para a sociedade. Com isso, o crescimento do lixo eletrônico (e-lixo) é inevitável. Em países emergentes, como o Brasil, onde as políticas para reutilização e reciclagem ainda não se difundiram, o aumento do e-lixo torna-se ainda mais prejudicial, visto que grande parte dos municípios não possuem políticas relacionadas a reutilização desses tipos de equipamentos. Nesse cenário encontra-se o município de Cachoeiro de Itapemirim, localizado no sul do Estado do Espírito Santo, onde existe uma vasta quantidade de materiais eletrônicos sem destinação correta, gerando prejuízos ambientais, sociais e econômicos. O objetivo do presente projeto é, através da comunidade escolar, reutilizar os componentes eletrônicos que são descartados por empresas e pela comunidade na montagem e manutenção

de computadores, devolvendo-os para a sociedade de forma sustentável.

PALAVRAS-CHAVE: Lixo Eletrônico, Peças de Computador, Sustentabilidade Tecnológica.

ABSTRACT - The search for the conciliation between economic, social and environmental development is a great challenge for the society. As a result, the growth of e-waste production is inevitable. In emerging countries, such as Brazil, where policies for reuse and recycling have not yet been spread, the increase in e-waste production is even more damaging, since most municipalities do not have policies related to the reuse of these types of equipment. Cachoeiro de Itapemirim City, located in the south of the State of Espírito Santo has this scenario, having a vast amount of electronic materials without proper destination, generating environmental, social and economic damages. The objective of this project is to reuse the electronic components that are discarded by companies and the community in the assembly and maintenance of computers, by returning them to society in a sustainable manner.

KEYWORDS: Electronic Waste, Computer Parts, Technological Sustainability.

1 | INTRODUÇÃO

Com o alto investimento em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), o avanço tecnológico torna-se altamente difundido a nível global. Entretanto, ao mesmo tempo em que é fundamental para as diversas áreas do conhecimento humano, as consequências ambientais pela produção em massa de equipamentos eletrônicos que não possuem destino pós-utilização colocam em risco a sustentabilidade da vida humana.

Assim como em vários municípios brasileiros, Cachoeiro de Itapemirim, localizado na região Sul do Estado do Espírito Santo, não possui uma política específica para o descarte e recolhimento de lixo eletrônico, dessa forma, este acaba sendo descartado como lixo comum tendo como destino um aterro sanitário, culminando em um grave risco para o meio ambiente e a saúde da comunidade local.

O projeto, além de estar em consonância com os ideais de sustentabilidade mundial, possibilita ao município o descarte do lixo eletrônico, sobretudo os equipamentos de informática. Além de ser uma forma de reaproveitar o material descartado e transformá-lo em gerador de cidadania, a presente pesquisa torna-se geradora de oportunidades profissionais aos aprendizes, como técnico em hardware para montagem e manutenção dos computadores.

2 | METODOLOGIA

O presente projeto de pesquisa tem como escopo principal a reutilização das peças de computadores e periféricos gerados através do lixo eletrônico descartado pela Escola, Alunos e pela comunidade local do bairro Alto Sumaré localizado em Cachoeiro de Itapemirim – ES, com objetivos de desenvolver consciência de proteção ao meio ambiente, cidadania e principalmente o reuso de peças descartadas pelo lixo eletrônico gerado pelos computadores e periféricos.

Além da educação ambiental sobre o lixo eletrônico, o projeto prevê a inclusão digital que está sendo ofertada para a comunidade local e o aprendizado técnico e científico na área de informática com a manutenção de computadores pelos aprendizes do projeto, bem como a conscientização sobre o assunto do descarte adequado do lixo eletrônico, os perigos do lixo e a proteção ao meio ambiente.

Neste sentido, na condução do projeto considerando o escopo principal, através da triagem detalhada dos componentes provenientes do lixo eletrônico (descarte de computadores e periféricos), os alunos envolvidos no projeto na Escola, poderão estar selecionando as possíveis peças de reuso para a montagem de novos computadores que farão parte do laboratório de informática social e o descarte adequado do material inadequado para uso.

Além da reutilização de componentes eletrônicos, o armazenamento das pilhas, baterias e seu descarte correto com relação ao meio ambiente também estão sendo

abordados e praticados. Com o desejo de mobilizar a população local, o projeto prevê uma passeata de bicicletas com os alunos para o recebimento das pilhas e baterias na comunidade ao redor da escola além do recebimento de partes dos lixos eletrônicos (computadores). A passeata terá a participação da escola, da polícia municipal local, professores do projeto e da Prefeitura Municipal. Em um escopo geral, os materiais são recebidos, passam pelo processo de triagem, onde são realizados os testes de funcionamento, sendo direcionados para dois eixos principais: com potência de reuso e disponível para reciclagem.

3 | DISCUSSÃO

O aumento substancial do lixo eletrônico no mundo é real e um problema grave para o meio ambiente e para todos. Para a Cidade de Cachoeiro de Itapemirim – ES a situação é a não é diferente. Percebe-se nitidamente que não existem pontos ou locais de coleta e recebimento do lixo eletrônico nos bairros ou na cidade.

Neste sentido, criando um ponto de recebimento na própria escola do lixo eletrônico (computadores e periféricos) torna-se possível a redução direta dos resíduos sólidos pela comunidade local, criando oportunidade para gerar novo conhecimento sobre o problema para os alunos / comunidade e principalmente os benefícios do descarte correto deste lixo eletrônico nos dias de hoje.

Além do combate e proteção ao meio ambiente considerando o descarte correto dos resíduos sólidos originados pelo lixo eletrônico, a oferta e geração de produção científica sobre o assunto envolvendo os jovens pesquisadores será de grande relevância para a vida estudantil do aprendiz possibilitando um forte impacto na mudança de atitudes dos alunos e da própria comunidade local. Neste sentido, os resultados serão “compartilhados” com a comunidade e a escola.

Assim, a instituição de ensino vinculada ao projeto constituirá uma alternativa relevante e significativa para o início da pesquisa e extensão utilizando o Ensino Médio do Município, onde estudantes de diversas comunidades poderão participar do projeto na medida em que forem recebendo as informações dentro do contexto, gerando uma aproximação estreita entre a universidade, comunidade e o projeto de pesquisa-extensão.

Ressalta-se ainda que a escola possui um Grupo de Estudo e Pesquisa em Ciências Naturais que já vem desenvolvendo alguns trabalhos nesta vertente, o que aumentará e muito a chance de perpetuação do projeto, mesmo com o término do edital, ou seja, a sustentabilidade do projeto entre os alunos, professores e a comunidade.

4 | RESULTADOS

O laboratório de informática da Escola Estadual de Ensino Fundamental e Médio

Fraternidade e Luz, continha 18 (dezoito) computadores em funcionamento, além de 09 (nove) que detinham algum tipo de defeito. Com o início do projeto e o recolhimento de equipamentos de informática, como monitores, dispositivos de armazenamento (Discos Rígidos - HDs), foi possível recuperar 05 (cinco) computadores a partir da troca das peças defeituosas. As doações são provenientes da comunidade local e empresas da região.

Ao coletar os equipamentos provindos da população em geral, inicialmente, é realizada uma triagem, onde os alunos devem submeter os componentes aos testes de funcionalidades, com o intuito de analisa-los e avaliar seu potencial de reuso. Obviamente, nem todo material recolhido pode ser reutilizado na montagem ou na manutenção de um computador, visto que o equipamento pode estar com algum tipo de defeito. Caso este seja o caso, o material é agrupado aos demais que não possuem condições de reutilização e são posteriormente encaminhados para a reciclagem. Todo equipamento que detém condições de reaproveitamento é direcionado para o processo de manutenção, onde farão parte do projeto de montagem de um computador sustentável (criado a partir de componentes reusados com compatibilidade entre si para serem conectados) ou na manutenção de outro que necessita da troca de determinadas peças conforme processo identificado na Figura 1.

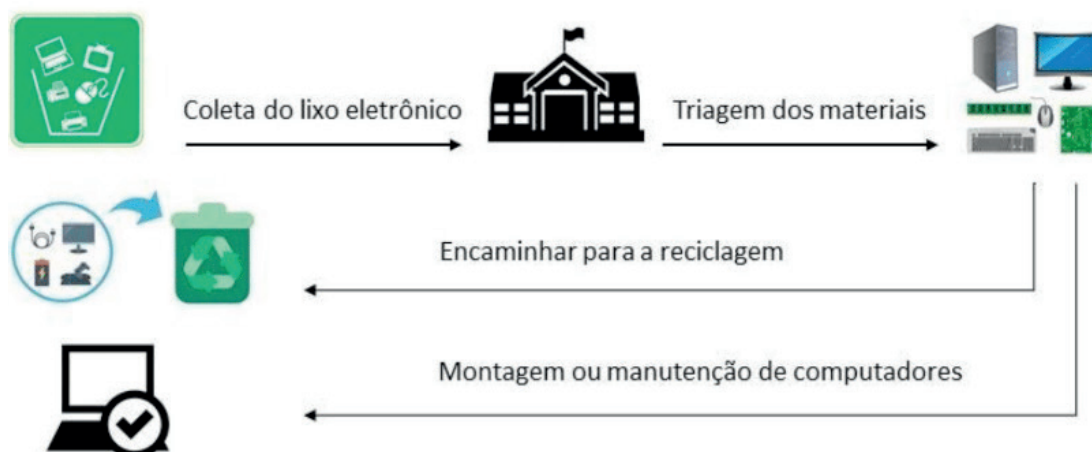


Figura 1 - Processo de triagem realizado na escola

Fonte: Os Autores.

Os computadores que estiverem em bom estado, ou os que forem recuperados, serão doados para comunidade local ou catalogados e alocados no laboratório de informática da escola onde servirá aos alunos e a comunidade local.

Os materiais coletados são provenientes do lixo eletrônico que compõe a linha verde, composta por computadores desktop e laptops, acessórios de informática e tablets. Além dos processos descritos acima, o projeto também contempla:

- Recolhimento e armazenamento das pilhas e baterias.
- Inclusão digital da comunidade local no laboratório de informática na escola.

- Criar programas de descarte correto de equipamentos;
- Criar oportunidades para a reutilização de peças;
- Desenvolvimento de parcerias com empresas privadas na comunidade para o apoio ao projeto criando oportunidade para divulgação aos seus colaboradores sobre a proteção ao meio ambiente com relação ao lixo eletrônico;
- Contribuir para a diminuição dos impactos ambientais na localização da escola considerando o andamento e desenvolvimento do projeto;
- Criar capacitação dos alunos do projeto no ambiente de manutenção de computadores;

5 | CONCLUSÃO

A importância do descarte correto do lixo eletrônico se torna relevante devido ao fato de que, segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), o mesmo cresce três vezes mais que o lixo convencional, sendo que boa parte destes resíduos ainda não tem destinação adequada. Por este motivo, tornou-se fundamental e necessário a criação do projeto que envolva a Escola x Alunos x Comunidade, visando não somente a consciência ambiental, mas o entendimento do risco para o meio ambiente e a saúde pública.

O projeto além de consciência ecológica estará preparando os alunos com os conteúdos teóricos e práticos na utilização do Laboratório do Curso de Montagem e Manutenção de Computadores da Escola, onde os envolvidos estarão aptos a trabalhar como auxiliar de manutenção de computadores nas empresas de informática da região de Cachoeiro de Itapemirim, abrindo assim, uma nova oportunidade de trabalho real na profissão de técnico em informática para os alunos do projeto.

Ainda com base no processo de ensino-aprendizagem e tendo em vista a sustentabilidade do projeto, o aluno aprendiz participará de ações na comunidade sobre o tema meio ambiente, lixo eletrônico e reciclagem, com objetivo de melhorar a informação da população local sobre os conceitos e problemas do lixo eletrônico não descartado corretamente.

6 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES, pelo suporte financeiro. A Faculdade Multivix de Cachoeiro de Itapemirim-ES pela execução e a Escola Estadual Fraternidade e Luz pela realização do projeto com os alunos matriculados no ensino médio.

REFERÊNCIAS

- ANTUNES, Paulo de Bessa. **Direito ambiental**. 15.ed. São Paulo: Atlas, 2013.
- BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Disponível em: Acesso em: 14 mar. 2016.
- CAVALCANTI, C.; **Meio ambiente, desenvolvimento sustentável e políticas públicas**. 4 ed. São Paulo: Cortez: Recife: Fundação Joaquim Nabuco, 2002.
- DECCA, Edgar de. **O nascimento das fábricas**. São Paulo: Brasiliense, 1982.
- DIAS, Genebaldo Freire. **Educação ambiental: princípios e praticas – 8. ed.** São Paulo: Gaia, 2003.
- Estudo sobre Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos**. Portal de Resíduos Sólidos. Disponível. Acesso em 15 mar. 2016.
- FREIRE, P. **Educação e mudança**. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 1979.
- FREIRE, P. **Como trabalhar com o povo**. São Paulo: Associação Paulista de Saúde Pública, 1983.
- JORNAL DA GLOBO. **Brasil é campeão na geração de lixo eletrônico por habitante**. Disponível em: <http://g1.globo.com/jornal-da-globo/noticia/2012/07/brasil-e-campeao-na-geracao-de-lixo-eletronico-por-habitante.html>. Acesso em: 27 jul. 2017.
- HAMMES, V.S. **Construção da proposta pedagógica. Volume 1 – Educação Ambiental para o desenvolvimento sustentável**. 3º. Ed. - Brasília, DF: Embrapa, 2012.
- HAMMES, V.S. **Proposta metodológica de Macro educação. Volume 2 – Educação Ambiental para o desenvolvimento sustentável** - Brasília, DF: Embrapa, 2012.
- HAMMES, V.S., et al. **Ver: Percepção do diagnóstico ambiental. Volume 3 – Educação Ambiental para o desenvolvimento sustentável** - Brasília, DF: Embrapa, 2012.
- HAMMES, V.S., et al. **Julgar: Percepção do impacto ambiental. Volume 4 – Educação Ambiental para o desenvolvimento sustentável** - Brasília, DF: Embrapa, 2012.
- HAMMES, V.S. **Agir: Percepção da gestão ambiental. Volume 5 – Educação Ambiental para o desenvolvimento sustentável**. 3º. Ed. - Brasília, DF: Embrapa, 2012.
- HAMMES, V.S. et al. **Empresa: meio ambiente e responsabilidade socioambiental. Volume 6 – Educação Ambiental para o desenvolvimento sustentável**. - Brasília, DF: Embrapa, 2012.
- HAMMES, V.S. RACHWALL, F.G., et al. **Meio Ambiente e a Escola. Volume 7 – Educação Ambiental para o desenvolvimento sustentável**. - Brasília, DF: Embrapa, 2012.
- MACHADO, Paulo Affonso Leme. **Direito ambiental brasileiro**. 18.ed. São Paulo: Malheiros, 2010.
- MILARÉ, Édis. **Direito do ambiente**. 8.ed. São Paulo: Revista dos Tribunais, 2013.
- PENA-VEJA, A. A, C. R. S. PETRAGLIA, I. **Edgar Morin: Ética, Cultura e educação**. São Paulo: Cortez, 2001.

SIRVINSKAS, Luís Paulo. **Manual de direito ambiental**. 9.ed. São Paulo: Saraiva, 2011.

TELLES, Marcelo de Queiroz et al. **Vivências integradas com o meio ambiente: práticas de educação ambiental para escolas, parques, praças e zoológicos**. São Paulo: Sá Editora, 2002.

SUSTENTABILIDADE NA CONSTRUÇÃO CIVIL: O SISTEMA LEED E A CERTIFICAÇÃO DA ARENA CASTELÃO

Antonio Auriseu Nogueira Pinheiro

Centro Universitário Católica de Quixadá –
Unicatólica
Quixadá – Ceará

Antonio Leandro Cordeiro de Medeiros

Centro Universitário Católica de Quixadá –
Unicatólica
Quixadá – Ceará

Letícia Oliveira Cunha

Centro Universitário Católica de Quixadá –
Unicatólica
Quixadá – Ceará

Mérsia Nogueira Maia

Centro Universitário Católica de Quixadá –
Unicatólica
Quixadá – Ceará

Moisés Rocha Farias

Centro Universitário Católica de Quixadá –
Unicatólica
Quixadá – Ceará

Narcélio Mesquita Aires Filho

Centro Universitário Católica de Quixadá –
Unicatólica
Quixadá – Ceará

Thaís Mota Marques

Centro Universitário Católica de Quixadá –
Unicatólica
Quixadá – Ceará

atual estágio de desenvolvimento das práticas construtivas caracteriza-se pela exploração excessiva e constante dos recursos naturais e pela geração maciça de resíduos. Diante deste contexto, nas últimas décadas, surgiu o conceito de Green Building ou Edifício Verde, que é uma edificação que teve, em sua concepção, construção e operação, o uso de procedimentos reconhecidos de sustentabilidade ambiental, proporcionando também benefícios econômicos na saúde e bem-estar das pessoas. Como artifício de mensuração e também com o objetivo de valorizar e incentivar essas práticas construtivas ambientalmente corretas, surgiram as certificações ambientais. Atualmente, a mais difundidas internacionalmente é o LEED (Leadership in Energy and Environmental Design). Por meio de uma pesquisa bibliográfica, o presente trabalho busca inicialmente compreender o processo de certificação LEED, abordando alguns aspectos mais abrangentes que o caracterizam. Com o intuito de obter uma maior compreensão do assunto, foi realizado um estudo de caso, em que foi analisado o processo de certificação LEED de um empreendimento. Como objeto de pesquisa, foi escolhido a Arena Castelão, estádio de futebol localizado em Fortaleza, capital do Ceará. A partir da realização desse trabalho, foi possível compreender na prática as funcionalidades da certificação LEED, bem como suas vantagens

RESUMO: No âmbito da construção civil, o

ambientais, econômicas e sociais.

PALAVRAS-CHAVE: LEED. Sustentabilidade. Certificação ambiental. Arena Castelão.

ABSTRACT: In the construction industry, the current development stage constructive of practices is characterized by a constant over-exploitation of the natural resources and by solid waste generation. At that, in the last decades arised the of Green Building concept, that is an edification which has on its conception, construction and operation procedures for environmental sustainability, provides economic benefits, health and well-being of people. As a measurement artifact and a goal as well to valorize and encourage environmentally sound construction practices, the environmental certifications came up, the most internationally disclosed is LEED (Leadership in Energy and Environmental Design). Through a bibliographic research, this article aimed to understand the LEED certification process, approaching some comprehensive aspects and its feature. A case of study has been done and analyzed the LEED certification of an enterprise, as object of research was chosen Castelão Stadium, located in Fortaleza, capital of Ceará. After that, it was possible to understand in practice the functionalities of LEED certification, also its environmental, economic and social advantages.

KEYWORDS: LEED. Sustainability. Environmental certification. Castelão Stadium.

1 | INTRODUÇÃO

O uso demasiado dos recursos naturais e conseqüentemente a geração de impactos ambientais não são problemas recentes na história da humanidade. Essa degradação ocorreu significativamente com o advento da revolução industrial no século XVIII. Surgiu a máquina a vapor e o uso de combustíveis fósseis como o carvão mineral, que proporcionou um alarmante crescimento da emissão de CO₂ na atmosfera.

Mesmo já havendo relatos da existência de problemas ambientais nos séculos XVIII e XIX, foi somente na década de 1970 que a questão ganhou maior notoriedade. A conferência de Estocolmo, realizada em 1972, na Suécia, marcou o início de um longo debate que se prolonga até os dias atuais.

No âmbito da construção civil, a questão ambiental passou a ser um assunto debatido e estudado, a fim de alcançar soluções para reduzir os impactos. John e Agopyan (2011) apontam a construção civil como um dos setores que mais impacta o meio ambiente na atualidade, principalmente devido ao uso de recursos naturais e a geração de resíduos. Neste contexto, surge o termo *Green Building* ou Edifício Verde.

Construção Sustentável (*Green Building*) é a edificação ou espaço construído que teve na sua concepção, construção e operação o uso de conceitos e procedimentos reconhecidos de sustentabilidade ambiental, proporcionando benefícios econômicos, na saúde e bem estar das pessoas. (FUJIHARA, 2012 p. 9)

Visando a redução dos impactos negativos causado pelas obras, e buscando

também a valorização e incentivo de práticas construtivas ambientalmente corretas, na década de 80 e mais significativamente na década de 90, surgem os instrumentos de avaliação ambiental. A primeira tentativa de maior sucesso ocorreu no Reino Unido, com a criação do BREEAM (Building Research Establishment Environmental Assessment Method). Atualmente a certificação mais difundida internacionalmente é o sistema LEED (*Leadership in Energy and Environmental Design*) criado pela USGBC nos Estados Unidos, no ano de 1998. A USGBC (United States Green Building Council) é uma organização não governamental criada no ano de 1993 em Washington, nos Estados Unidos, com o objetivo de divulgar o conceito de edificação sustentável.

Nesse trabalho, pretende-se realizar um estudo do processo de certificação LEED. Inicialmente, com a realização de um levantamento de dados bibliográficos sobre o assunto, busca-se uma compreensão do sistema através da abordagem de aspectos mais abrangentes que o caracterizam. Posteriormente, com a realização de um estudo de caso, pretende-se analisar o processo de certificação LEED de um empreendimento (Arena Castelão), objetivando-se também uma comparação com os meios construtivos convencionais, a fim de apresentar suas principais vantagens.

2 | CERTIFICAÇÃO LEED

LEED (Liderança em Energia e Design Ambiental) é um sistema internacional de certificação e orientação ambiental para edificações, utilizado em 153 países. É baseado num programa de adesão voluntária e possui o intuito de incentivar a transformação dos projetos, obra e operação das edificações, focando na sustentabilidade de suas atuações. Keeler e Burke (2010, p. 264) apontam o objetivo principal da certificação: “O LEED foi criado com o objetivo de produzir um sistema de certificação nacional consensual voltado para o mercado, dedicado especialmente a edificações de alto desempenho.”

No Brasil, a certificação é coordenada pela GBCB (*Green Building Council Brasil*), que é uma organização não governamental sem fins lucrativos criada em 2007 e vinculada ao USGBC.

É crescente o número de edificações registradas e certificadas no Brasil, no ano de 2014 o país conquistou o terceiro lugar no Ranking mundial de empreendimentos que buscam a certificação, ficando atrás somente dos Estados Unidos e China. No Brasil são 176 edificações certificadas, além de 870 empreendimentos registrados. Comparando os primeiros semestres de 2013 e 2014, foram 27 empreendimentos certificados no primeiro ano e 42 no segundo, o crescimento comparativo é de 55,55%. O gráfico 1 apresenta o crescimento do número de empreendimentos certificados e registrados desde o ano de 2004. (GBC BRASIL, 2014)

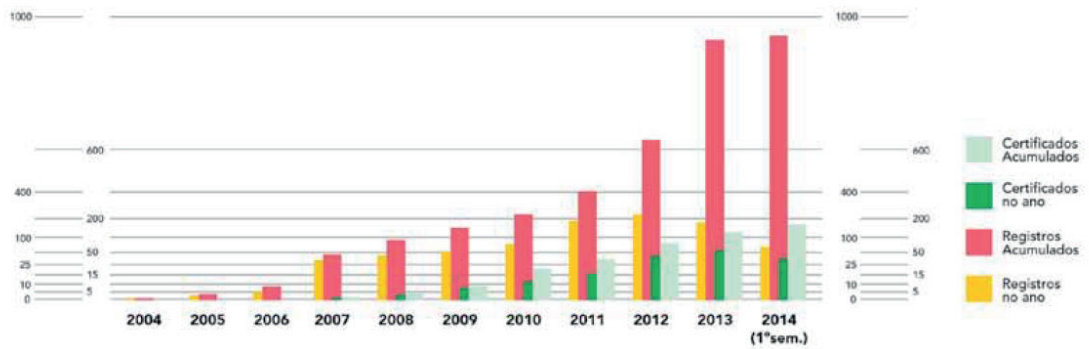


Gráfico 1 - Evolução dos empreendimentos certificados e registrados no Brasil

Fonte: GBC Brasil, 2014

2.1 Benefícios

Quando executadas da maneira correta, as fases de planejamento, implantação, ocupação, manutenção e demolição de uma obra, podem reduzir significativamente os impactos provocados ao meio ambiente. Leite (2011, p.8) aponta alguns dos benefícios alcançados com as construções sustentáveis:

Construir sustentavelmente significa reduzir o impacto ambiental, diminuir o retrabalho e desperdício, garantir a qualidade do produto com conforto para o usuário final, favorecer a redução do consumo de energia e água, contratação de mão de obra e uso de materiais produzidos formalmente, reduzir, reciclar e reutilizar os materiais.

Os benefícios de se ter um *Green Building* certificado não se resumem apenas em vantagens no âmbito ambiental. O custo de se construir de forma sustentável pode gerar também desvantagens para os usuários em curto prazo, por elevar o custo da obra. Porém, a grande maioria dos benefícios podem ser percebidos em longo prazo. A redução do consumo de água e energia são apenas alguns exemplos de medidas que com um tempo custearão as despesas iniciais. A GBCB classificou os benefícios das construções com certificação LEED em três categorias: econômicas, sociais e ambientais.

Benefícios Econômicos

- Redução dos custos operacionais
- Redução dos riscos regulatórios
- Valorização do imóvel para revenda ou arrendamento
- Aumento na velocidade de ocupação
- Aumento da retenção
- Modernização e menor obsolescência da edificação

Benefícios Sociais

- Melhora na segurança e priorização da saúde dos trabalhadores e ocupantes
- Inclusão social e aumento do senso de comunidade
- Capacitação profissional
- Conscientização de trabalhadores e usuários
- Aumento da produtividade do funcionário; melhora na recuperação de pacientes (em Hospitais); melhora no desempenho de alunos (em Escolas); aumento no ímpeto de compra de consumidores (em Comércio).
- Incentivo a fornecedores com maiores responsabilidades socioambientais
- Aumento da satisfação e bem estar dos usuários
- Estímulo a políticas públicas de fomento a Construção Sustentável

Benefícios Ambientais

- Uso racional e redução da extração dos recursos naturais
- Redução do consumo de água e energia
- Implantação consciente e ordenada
- Mitigação dos efeitos das mudanças climáticas
- Uso de materiais e tecnologias de baixo impacto ambiental
- Redução, tratamento e reuso dos resíduos da construção e operação.

Quadro 1- Benefícios da certificação LEED

Fonte: GBC Brasil, 2014 (Adaptado).

Na tentativa de fomentar este mercado e pleitear apoio financeiro para os empreendimentos sustentáveis, surgiram algumas linhas de créditos. Desenvolve São Paulo, AGE Rio, EEGM e Selo Casa Azul da Caixa são exemplos desses financiamentos. De acordo com Rodrigo Aguiar (GBC BRASIL, 2014), presidente da Associação Brasileira das Empresas de Serviço de Conservação de Energia, ABESCO, a intenção é que a parcela mensal do financiamento possa ser paga com a própria economia da redução de custos, com a implantação do projeto de eficiência energética.

2.2 Níveis de Certificação

O processo de certificação acompanha todo o cronograma do empreendimento, desde a escolha do local até a entrega da obra. Conforme Leite (2011, p. 24):

A certificação acontece em níveis que quantificam o grau de proteção ambiental obtido no empreendimento. O método de avaliação acontece através da análise de

documentos que indicam sua adequação aos itens obrigatórios e classificatórios. Através de um sistema de pontos que pode variar dependendo da categoria de certificação, são definidos os níveis de certificação. Há requisitos mínimos que devem ser atendidos ainda na fase de projeto, determinando ou não a possibilidade do projeto ser certificado.

O método de avaliação adotado pelo LEED é baseado em pontos, e para obter a certificação é necessário satisfazer critérios mínimos de desempenho. Dependendo da pontuação obtida, varia o tipo de certificação, sendo que quanto mais pontos atribuídos a um edifício, significa que ele possui uma maior quantidade de elementos sustentáveis, e, conseqüentemente, gera um menor impacto ao meio ambiente. Os quatro níveis de certificação são: Certificado, Prata, Ouro e Platina.



Figura 1 – Níveis de Certificação LEED

Fonte: GBC Brasil, 2014.

2.3 Tipologia

A certificação LEED se adequa aos mais distintos tipos de edificações, como por exemplo: residenciais, comerciais e hospitalares. Também se adapta ao ciclo de vida da construção, abrangendo tanto novas construções, quanto edifícios já existentes. Assim, o empreendimento a ser certificado deverá ser enquadrado em uma categoria específica. A fim de atender essas particularidades, dependendo da tipologia do edifício, são atribuídos diferentes pontuações e pré-requisitos em cada dimensão avaliada. O quadro 2 apresenta essa divisão.

Tipo	Descrição
LEED New Construction & Major Renovation (Novas construções e Grandes Reformas)	Destinado a edificações que serão construídas, ou passarão por reformas que venham a incluir o sistema de ar condicionado, envoltória e realocação

LEED Existing Buildings – Operation and Maintenance (LEED para Edifícios Existentes- Operação e Manutenção)	É focado na eficiência operacional e manutenção do edifício existente. Ajuda a maximizar a eficiência da operação e minimizar custos e impacto ao meio ambiente.
LEED for Commercial Interiors (LEED para Interiores Comerciais)	É a certificação que reconhece escritórios de alto desempenho, que por possuírem ambientes internos mais saudáveis, auxiliam no aumento de produtividade de seus ocupantes. Escritórios certificados possuem custos reduzidos de operação e manutenção, além de reduzirem sua pegada ecológica.
LEED Core & Shell (Envoltória e Estrutura Principal)	É destinado para edificações que comercializarão os espaços internos posteriormente. A certificação engloba toda a área comum, sistema de ar condicionado, estrutura principal, como caixa de escadas e elevadores e fachadas. Os detalhes da ocupação, como por exemplo, mobiliário, não são considerados, tendo em vista a pluralidade e autonomia dos futuros ocupantes. Este tipo de empreendimento facilita a certificação das salas de interiores comerciais.
LEED Retail (LEED para Lojas de Varejo)	Reconhece as diferentes necessidades e características de uma loja de varejo, quando comparada a uma edificação comercial e auxilia as diretrizes para a redução da pegada ecológica da edificação.
LEED for Schools (LEED para Escolas)	Cria ambientes escolares mais saudáveis e confortáveis, possibilitando melhor desempenho dos alunos e corpo docente. Reduz custos com operação e manutenção do edifício e possibilita a criação de práticas de educação ambiental dentro do próprio ambiente escolar.
LEED for Neighborhood Development (LEED para Desenvolvimento de Bairros)	Integra princípios de crescimento planejado e inteligente, urbanismo sustentável e edificações verdes, por meio de diferentes tipologias de edificações e mistura de usos dos espaços urbanos. Incentiva também a utilização de transporte público, eficiente e alternativo e criação de áreas de lazer, tais como parques e espaços públicos de alta qualidade. Esta tipologia engloba ruas, casas, escritórios, shoppings, mercados e áreas públicas.
LEED for Healthcare (LEED para Hospitais)	É a certificação que engloba todas as necessidades de um hospital, muito distintas das de uma construção comercial. Estudos comprovam que, por possuírem ambientes mais saudáveis e naturais, hospitais certificados ajudam na recuperação do paciente, que inclusive é mais rápida que o comum.

Quadro 2 – Tipologia LEED

Fonte: GBC Brasil, 2014 (Adaptado).

2.4 Dimensões Avaliadas

Para obtenção do selo LEED são analisados o desempenho e a eficiência da edificação em algumas áreas chaves. Para cada dimensão avaliada, podem existir pré-requisitos obrigatórios a serem cumpridos, ademais, para cada solução sustentável cumprida é atribuída uma determinada pontuação. Esses itens chaves avaliados estão apresentados no quadro 3.

Categoria	Descrição
Espaço Sustentável	Encoraja estratégias que minimizam o impacto no ecossistema durante a implantação da edificação e aborda questões fundamentais de grandes centros urbanos, como redução do uso do carro e das ilhas de calor.
Eficiência do uso da água	Promove inovações para o uso racional da água, com foco na redução do consumo de água potável e alternativas de tratamento e reuso dos recursos.
Energia e Atmosfera	Promove eficiência energética nas edificações por meio de estratégias simples e inovadoras, como por exemplo simulações energéticas, medições, comissionamento de sistemas e utilização de equipamentos e sistemas eficientes.
Materiais e Recursos	Encoraja o uso de materiais de baixo impacto ambiental (reciclados, regionais, recicláveis, de reuso, etc.) e reduz a geração de resíduos, além de promover o descarte consciente, desviando o volume de resíduos gerados dos aterros sanitários.
Qualidade ambiental interna	Promove a qualidade ambiental interna do ar, essencial para ambientes com alta permanência de pessoas, com foco na escolha de materiais com baixa emissão de compostos orgânicos voláteis, controlabilidade de sistemas, conforto térmico e priorização de espaços com vista externa e luz natural.
Inovação e Processos	Incentiva a busca de conhecimento sobre Green Buildings, assim como, a criação de medidas projetuais não descritas nas categorias do LEED. Pontos de desempenho exemplar estão habilitados para esta categoria.
Créditos de Prioridade Regional	Incentiva os créditos definidos como prioridade regional para cada país, de acordo com as diferenças ambientais, sociais e econômicas existentes em cada local. Quatro pontos estão disponíveis para esta categoria.

Quadro 3 – Dimensões avaliadas para obtenção do selo LEED.

Fonte: GBC Brasil, 2014 (Adaptado).

3 | ESTUDO DE CASO: ARENA CASTELÃO

A Arena Castelão, estádio de futebol localizado em Fortaleza, capital do Ceará, foi completamente reformado para a Copa do Mundo da FIFA 2014. Na obra, foram adotadas ações de sustentabilidade ambiental em todas as fases do projeto, essas ações foram amplas e variadas, e visaram sobretudo: reduzir a poluição causada na obra, realizar um consumo eficiente de água, melhorar o desempenho energético, elevar a qualidade do ar no ambiente interno e utilizar materiais com ciclo de vida

adequado.

Conforme Ramos e Righi (2014) durante a concepção do projeto de reforma, foi proposta a certificação do estádio pelo selo LEED, numa atitude inovadora, pois é o primeiro estádio na América do Sul a submeter-se a isto. Essa inovação resultou em uma edificação mais eficiente, proporcionando benefícios econômicos, sociais e principalmente ambientais.

A Arena Castelão foi inscrita na categoria Novas construções e Grandes Reformas, buscava o selo no nível Certificado (40 a 49 pontos), alcançando 46 pontos, foi o primeiro estádio da América do Sul a obter a certificação. Para a obtenção do selo LEED, a edificação foi analisada quanto a seu atendimento em cinco categorias setoriais principais, a saber: espaço sustentável, consumo eficiente de água, energia e atmosfera, materiais e recursos e qualidade do ambiente interno. As informações descritas nos tópicos seguintes foram fornecidas pelo escritório de arquitetura responsável pela concepção do projeto, que foi o “Vigliecca & Associados”.

3.1 Espaço Sustentável

Para esta categoria, na reforma do estádio foram adotadas soluções que visavam prevenção da poluição causada pela obra, estímulo ao transporte mais sustentável e diminuição do efeito ilha de calor. As principais ações realizadas nesta área foram:

- ▶ Proteção das bocas de lobo, para reter os detritos e não obstruir a tubulação da rede pluvial municipal.
- ▶ Bacias de decantação (caixa de coleta), para reter os efluentes da água da chuva por um período de tempo mais alargado, permitindo a homogeneização da fase líquida e a remoção de alguns compostos por decantação.
- ▶ Utilização de um lava-rodas na saída da obra, para evitar que os sedimentos presos nas rodas dos caminhões sejam as vias públicas.
- ▶ Correta fixação dos tapumes no solo, para manter os sedimentos dentro do perímetro da obra.
- ▶ Aspersão de água com carros pipa, para diminuir a poeira em suspensão na obra, melhorando a qualidade do ar.
- ▶ Utilização de lava-bicas para os caminhões betoneiras, a fim de evitar contaminação do solo pela água resultante da lavagem desses veículos.
- ▶ 5% do total de vagas do empreendimento demarcadas como vagas preferenciais para prática da carona, estimulando pessoas que fariam o mesmo trajeto separadamente a usar um único veículo.
- ▶ 5% do total de vagas do empreendimento demarcadas como vagas preferenciais para veículos de baixa emissão.
- ▶ Instalação de bicicletário para os funcionários, a fim de estimular o uso de diminuição do efeito ilha de calor.

- ▶ Especificações de coberturas e pisos claros para evitar o efeito ilha de calor, reduzindo o impacto no micro clima, vida selvagem da vizinhança.

3.2 Consumo Eficiente de Água

Na obra, foram executadas ações direcionadas ao uso racional da água, com foco na instalação de equipamentos capazes de gerar uma redução do consumo de água potável. As principais medidas realizadas nesta área foram:

- ▶ Instalação de descargas de duplo acionamento (com a opção de descarga de 3 e 6 litros)
- ▶ Uso de torneiras de fechamento automático, para diminuir a possibilidade de vazamentos.
- ▶ Instalação de um sistema de esgoto à vácuo, para a diminuição do consumo de água e preservação do volume de esgoto gerado.
- ▶ Captação de água da chuva para irrigação do campo por meio do sistema sifônico de drenagem instalado na cobertura.

3.3 Energia e Atmosfera

A fim de promover uma eficiência energética na edificação foram adotadas algumas estratégias, focando na utilização de equipamentos e sistemas eficientes. As principais ações realizadas nesta área foram:

- ▶ Utilização de sistemas de ar-condicionado (água gelada splits eficientes e Fluxo de Refrigerante Variável VRF) altamente eficientes e, ao demandar menos da matriz energética, possibilita a preservação das reservas ecológicas.
- ▶ A iluminação com lâmpadas eficientes, que além de vida útil, quanto maior a durabilidade, menor é a necessidade de produtos de reposição ou de manutenção.
- ▶ Automação para desligamento programado de ar-condicionado e iluminação de algumas áreas.

3.4 Materiais e Recursos

Na obra houve uma preocupação com o ciclo de vida dos materiais, buscando principalmente a utilização de materiais de baixo impacto ambiental e a redução da geração de resíduos. As principais medidas realizadas nesta área foram:

- ▶ Utilização de materiais permanentes em madeira do projeto, com o selo 100% FSC. Esse é um selo internacional e aprovado pelo Conselho Brasileiro de Manejo Florestal que garante a origem de florestas de manejo.
- ▶ Separação dos resíduos desde a sua geração em contêineres de coleta seletiva. Tudo que pode ser reutilizado ou reciclado ajuda a garantir a meta

de não enviar para aterros sanitários ou industriais 75% dos resíduos gerados pela obra.

- ▶ Reciclagem do material da demolição de parte do estádio foi feito dentro da própria obra com uma recicladora de concreto. O material foi usado como sub-base do estacionamento.
- ▶ Tratamento da água proveniente da lavagem dos pincéis, para a diminuição da quantidade de resíduo perigoso.

3.5 Qualidade do Ambiente Interno

Visando promover a qualidade ambiental interna, buscou-se medidas com foco na escolha de materiais com baixa emissão de compostos orgânicos voláteis, controlabilidade de sistemas e conforto térmico. As principais ações realizadas nesta área foram:

- ▶ Proteção dos dutos durante a construção da obra, para evitar o acúmulo de poeira que seria jogado no ambiente após seu acionamento.
- ▶ Uso de lixadeiras com aspirador, para diminuir a quantidade de partículas suspensas na construção.
- ▶ Renovação maximizada de ar do ambiente. Todos os projetos atendem às taxas de vazão de ar externo seguindo a norma americana ASHRAE 62.1 e da brasileira ANVISA.
- ▶ Uso tintas, colas, selantes e pisos com baixos COVs (compostos orgânicos voláteis), garantindo a qualidade do ar nos ambientes tanto durante sua aplicação quanto ocupação.
- ▶ Utilização de controle individual sobre o conforto térmico em mais de 50% dos espaços, com ajustes de temperatura, velocidade do ar ou umidade.
- ▶ Melhoria na produtividade nos escritórios com adoção de sistema de controle de iluminação para ao menos 90% dos ocupantes ou cada ambiente multiusuário.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a descrição do processo de certificação LEED, além de promover uma compreensão do sistema, espera-se divulgar e disseminar os conceitos do certificado e ainda enfatizar a importância do selo, não somente para o setor da construção civil, mas também para outras áreas da sociedade, visto que este é um importante mecanismo para a redução dos impactos ambientais causados tanto nas obras, quanto durante o uso do edifício.

No Brasil percebe-se que nos últimos anos houve uma crescente busca pelas

certificações ambientais. Um marco importante é a procura dessas construções sustentáveis por parte do setor público, como ocorreu com as obras da Arena Castelão e outros estádios brasileiros. Espera-se que essas medidas sirvam de exemplo para sociedade, visto que é de suma importância o empenho da população na busca por essas construções que proporcionam menos danos ao meio ambiente.

Com a realização do estudo de caso foi possível compreender na prática as funcionalidades da certificação LEED, assim como visualizar suas vantagens (ambientais, econômicas e sociais) em relação aos meios construtivos convencionais. Ademais, foi observado que o sistema não se limita em construir edificações com vantagens direcionadas a uma fase específica da obra, os procedimentos sustentáveis se iniciam na concepção do projeto, tendo fase importante no período de realização das obras, e ainda um conjunto de ideias direcionadas ao uso e manutenção do edifício.

REFERÊNCIAS

FUJIHARA, Maria Carolina. **Construção Sustentável e Certificação LEED no Brasil**. 2012. Disponível em: <http://iab-sc.org.br/concursofatmafapesc/wp-content/uploads/2012/08/16.00h-Maria_Carolina_Fujihara.pdf> Acesso em: 08 Dez. 2014.

GBC BRASIL. São Paulo: Vida Imobiliária Brasil, v. 1, jun. 2014.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. **O desafio da sustentabilidade na construção civil**. Vol. 5. 1.ed. São Paulo: Editora Blucher, 2011.

KEELER, Marian; BURKE, Bill. **Fundamentos de projeto de edificações sustentáveis**. Porto Alegre: Bookman, 2010.

LEITE, Vinicius Fares. **Certificação ambiental na construção civil – Sistemas LEED e AQUA**. 2011. 59 f. Monografia - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <www.especializacaocivil.demc.ufmg.br/trabalhos/pg2/76.pdf>. Acesso em: 03 dez. 2014.

RAMOS, Valmir; RIGHI, Roberto. **Arena Castelão em Fortaleza**: Avaliando o LEED. Minha Cidade, São Paulo, ano 14, n. 166.05, Vitruvius, maio 962014. Disponível em: <<http://www.vitruvius.com.br/revistas/read/minhacidade/14.166/5174>> Acesso em: 03 Jan. 2015.

EVOLUÇÃO DAS ESPECIFICAÇÕES DA GASOLINA AUTOMOTIVA NO BRASIL A PARTIR DE 2001

Vanjoaldo R. Lopes Neto

*Universidade Federal da Bahia – UFBA/INCT em
Energia e Ambiente*

*Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis – ANP*

Leonardo S. G. Teixeira

*Universidade Federal da Bahia – UFBA/INCT em
Energia e Ambiente*

Noel M. Santos

*Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis – ANP*

Tailee M. A. Cruz

*Centro Universitário Regional do Brasil – UNIRB.
vanjolopes@hotmail.com*

Ioneide P. Martins

*Centro Universitário Regional do Brasil – UNIRB.
vanjolopes@hotmail.com*

RESUMO: Mediante o estudo das Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, publicadas entre janeiro de 2001 e maio de 2018, é realizada uma análise da evolução das especificações da gasolina automotiva no Brasil. Nesses 16 anos, ocorreram mudanças na economia, no parque de refino e avanços tecnológicos nos processos de produção, causando reflexos nas especificações dos combustíveis. Essas questões são discutidas de modo a se avaliar criticamente as mudanças

nas especificações da gasolina no período.

PALAVRAS-CHAVE: gasolina, especificação, qualidade, adulteração, economicidade.

1 | INTRODUÇÃO

Durante o processo de especificação dos combustíveis, os órgãos reguladores responsáveis buscam o atendimento a critérios de qualidade, visando, dentre outros fatores, o desenvolvimento econômico, a saúde da população e o pleno funcionamento dos motores. Para garantir suas determinações, os órgãos procuram implementar políticas para a avaliação da qualidade dos combustíveis produzidos e combate de adulterações, que geram perda de arrecadação para os cofres públicos e podem comprometer a qualidade do produto (TRINDADE, 2011).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, autarquia criada em 1998, é o órgão federal encarregado de regulamentar desde a prospecção de petróleo até o comércio de combustíveis no Brasil. Dentre as atribuições da ANP, destacam-se a fixação e a fiscalização dos parâmetros de qualidade dos combustíveis e o julgamento de processos sancionatórios por infrações relacionadas à qualidade dos combustíveis

(LOPES NETO, 2012).

As especificações dos combustíveis estão em constante evolução, com quatro grandes tópicos direcionados ao tema: desenvolvimento dos motores; capacidade de refino e produção dos combustíveis, que envolve o uso de novas tecnologias de obtenção dos mesmos; e questões ambientais (Figura 1) (SOARES, 2002).

As medidas tomadas pelos órgãos públicos nas especificações dos combustíveis impactam no consumo, entrada de novos agentes no mercado, novas tecnologias de produção, menores emissões de poluentes e evolução dos motores, que buscam diminuir consumo e aceitar combustíveis com composição variável. Logo, fica evidente que a especificação de combustíveis e sua evolução têm estreita relação com a economia local, sendo influenciada pela conjuntura momentânea de cada nação.

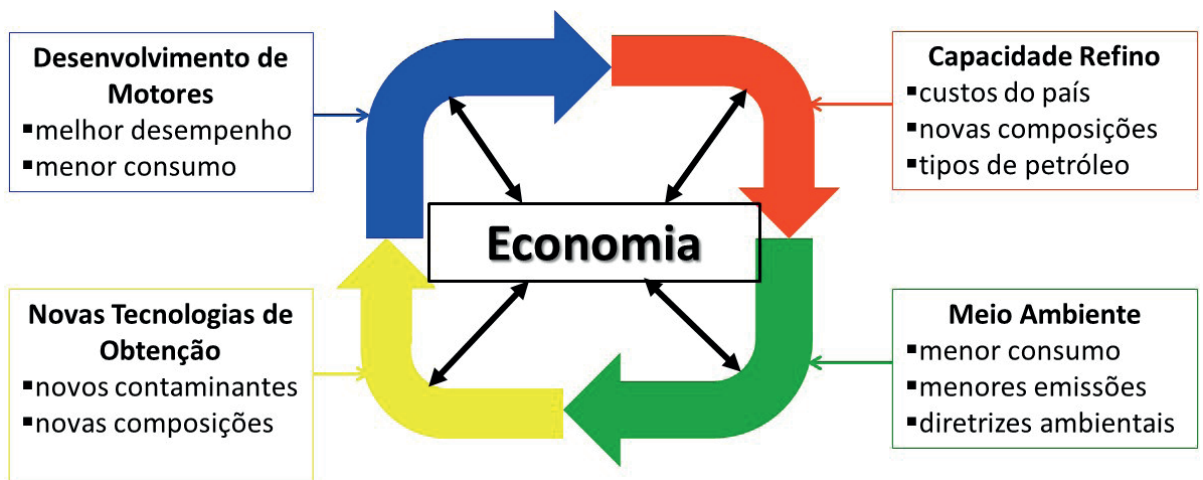


Figura 1: Fatores que impactam nas especificações dos combustíveis

Em 1876, Nikolaus August Otto criou um motor que permitia a compressão prévia da mistura ar/combustível, incrementando o seu rendimento. Esse motor possui como característica a combustão da mistura ar/combustível que ocorre por intermédio de uma centelha, sendo conhecido como motor de combustão com ignição por centelha (ICE) ou ciclo Otto (OBERT, 1971; CAMARA, 2006). O principal combustível deste motor é a gasolina, objeto de estudo deste trabalho.

A normatização dos parâmetros de qualidade de um combustível está relacionada ao desenvolvimento dos motores, objetivando proporcionar o melhor funcionamento com o menor consumo de combustível possível para os motores de cada época. Deste modo, com o passar do tempo, há uma evolução conjunta de motores e combustíveis, que também está associada à menores quantidades de emissões de gases nocivos ao meio ambiente (SOARES, 2002). Assim, os motores ICE têm sido objeto de pesquisas, sofrendo alterações tecnológicas, para atendimento às normas técnicas de emissões de poluentes vigentes em cada país (FAGGI, 2012).

O desenvolvimento tecnológico da indústria do refino de petróleo, através da introdução de novos processos de conversão, subsequentes à destilação fracionada primária, permitiu o processamento de diferentes tipos de petróleo, atendendo à

demanda por derivados com características específicas de qualidade (CORRÊA, 2009) mais restritivas. Deste modo, houve maximização da obtenção de produtos com componentes de baixa massa molecular e com maior valor agregado, através de outras operações físico-químicas mais complexas, tais como craqueamento, hidrocraqueamento, reforma e alquilação. Nenhum destes processos produz a gasolina final; esta é produzida através da mistura de diferentes frações das diversas correntes obtidas nos processos, de modo a garantir sua especificação.

As refinarias, de acordo com nível de investimento e tipo de petróleo, combinam diferentes processos, cuja combinação “ideal” requer escalas mínimas de produção, de forma a conservar um fluxo constante de produtos intermediários, capaz de mantê-las operando com rentabilidade (BARBOSA, 2006). Refinarias diferentes, em capacidade e dimensão de processos, possuem condições operacionais próprias, não sendo possíveis comparações simplistas.

Destarte, é perceptível que, devido ao tipo de petróleo processado e suas unidades operacionais, o parque de refino instalado interfere nas especificações combustíveis de uma região ou país. Maiores recursos financeiros e acesso à tecnologia podem propiciar refinarias com capacidade para produzir derivados com maior qualidade, mesmo refinando tipos de petróleo de qualidade inferior. Assim, os órgãos regulamentadores podem normatizar as especificações dos combustíveis exigindo elevados padrões de qualidade. Em caso oposto, os órgãos de controle, de maneira estratégica, podem priorizar produtividade, para manter o abastecimento local, em detrimento da qualidade, resultando em especificações menos rigorosas para os combustíveis.

A inserção de novas tecnologias, relacionadas às operações e matérias-primas diferentes, para obtenção de combustíveis, traz o risco de existência de novos contaminantes e novas composições, não observados nos combustíveis obtidos por processos tradicionais e já consolidados. De modo geral, deve ser observada a existência de uma cadeia automotiva estabelecida, cuja espinha dorsal são os combustíveis derivados de petróleo, obtidos através de refino. Assim posto, um combustível alternativo que venha a substituir um desses carburantes, deverá ter suas características o mais próximo possível deste, para gerar o mínimo possível de mudanças na sua cadeia. Em outras palavras: é mais fácil e economicamente viável buscar um combustível alternativo com características físico-químicas semelhantes ao substituído, em vez de realizar trocas de peças e/ou mudar o modo operacional dos motores de todos os veículos que já estão nas ruas, adaptados ao combustível tradicional.

Devido à percepção do impacto gerado na saúde ou no modo de vida de uma população, as questões ambientais ganharam relevância. De acordo com Toledo e Nardocci (2011), até a década de 1980, as indústrias eram as maiores fontes de emissões de gases poluentes nas capitais brasileiras. Com o crescimento da populacional e forte migração, houve aumento da densidade demográfica nos centros urbanos e massiva

utilização de veículos para o deslocamento destas pessoas. Em consequência, os principais causadores da poluição do ar passaram a serem os veículos automotores.

A indústria de petróleo, incluindo as emissões dos motores veiculares, além de potencialmente agressiva ao meio ambiente, são fontes poluentes aéreas, emitindo, principalmente, compostos aromáticos, material particulado, óxidos nitrogenados, monóxido de carbono, ácido sulfídrico e dióxido de enxofre. Algumas dessas substâncias causam câncer e problemas reprodutivos, além de doenças respiratórias, como a asma (SOARES, 2002; AMARAL, 2003.).

Assim, passou-se a ter maior preocupação com a especificação dos combustíveis, inclusive a gasolina, sendo mais rigorosa e também com foco nas emissões do escape do veículo, economicidade de combustível e o diagnóstico de bordo. Fatores ligados à cadeia de distribuição também são notados, como a estabilidade de armazenamento e a tolerância à água, introduzida pelos biocombustíveis (AATOLA *et al.*, 2009).

Soares (2002) estudou o histórico de especificações dos combustíveis fosseis e apontou, como perspectiva, uma tendência a melhorias na normatização destes combustíveis no Brasil. Agora, após 16 anos, entende-se que um novo estudo deva ser realizado. Neste trabalho, será analisada a evolução das especificações da gasolina automotiva no Brasil a partir de 2001.

2 | METODOLOGIA

Este trabalho é uma revisão das normas da ANP relacionadas às especificações da gasolina automotiva comercializada no País. As normas, bem como as suas alterações, foram investigadas em cronologia crescente. Adicionalmente, a fim de definir os parâmetros e as consequências de suas variações no funcionamento de motores, foram pesquisados trabalhos científicos acerca do tema.

Também foram realizadas visitas técnicas em empresas e órgão públicos, com entrevistas de profissionais: ANP; Refinaria Landulfo Alves – RLAN, Total Distribuidora LTDA, Raízen Combustíveis S.A. e Rede Postos São Gonçalo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cadeia de Produção e Distribuição da Gasolina

A gasolina, líquida em temperatura ambiente, é uma mistura complexa de compostos orgânicos, notadamente hidrocarbonetos com 4 a 12 átomos de carbono, como parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, com pontos de ebulição na faixa entre 30 e 220°C (COLIN e CANN, 2011; SOLOMONS e FRYHLE, 2001), sendo obtida a partir do refino do petróleo e por meio de uma série de operações físico-químicas.

Dentre estas operações, destacam-se a destilação fracionada (aquecimento do

petróleo e separação dos componentes em função de sua volatilidade), o craqueamento (quebra de grandes cadeias de hidrocarbonetos em moléculas menores), a alquilação (formação de moléculas maiores a partir de moléculas menores) e a reforma (rearranjo molecular, transformando cadeias lineares de hidrocarbonetos em cíclicas e aromáticas) (CORRÊA, 2009). A qualidade da gasolina depende da heterogeneidade de sua composição molecular. Além da gasolina, diversos produtos são obtidos a partir do refino, tais como GLP, naftas, óleo diesel, dentre outros.

No Brasil, de acordo com a Portaria MAPA nº 75/2015, a gasolina C, comercializada nos postos revendedores é composta por gasolina A, pura e com venda proibida em postos, e etanol anidro combustível – EAC, cujo teor de EAC deve situar-se na faixa entre 26 e 28% (v/v). No caso da gasolina C Premium, a qual possui maior octanagem e que também é vendida em postos, o teor de etanol anidro – TEAC encontra-se na faixa entre 24 e 26 % v/v. A gasolina C comum pode receber aditivos, passando a ser denominada de “gasolina C aditivada”. Em partes do mundo, inicia-se a adoção na nomenclatura ‘gasolina EXX, onde XX é o percentual volumétrico de etanol na mistura. Assim a gasolina C comum nacional pode nominada de gasolina E27; já gasolina C Premium seria gasolina Premium E25.

Na Figura 2, são apresentados os possíveis fluxos logísticos da gasolina automotiva nacional, desde a sua produção até postos revendedores, onde é comercializada para os consumidores. Pela rota usual, após formulação nas refinarias, a gasolina A, comum ou Premium, é comercializada com as distribuidoras de combustíveis líquidos, atacadistas. As distribuidoras estocam a gasolina A e o etanol, adquirido das usinas produtoras; a mistura gasolina A + etanol, com a proporção correta, é realizada nos caminhões-tanques, para encaminhamento para os postos revendedores. Os postos, habitualmente chamados de “postos de gasolina”, revendem o combustível formulado à população, sendo-lhes vedada a adição de qualquer substância aos combustíveis revendidos.

As refinarias também são autorizadas a comercializar solventes diversos com centrais petroquímicas, que realizam processos similares aos da refinaria (craqueamento, reforma, etc.) e formulam gasolina A para comercialização com as distribuidoras. Formuladores são empresas que adquirem solventes diversos de refinarias e centrais petroquímicas, formulam gasolina A e comercializam com os distribuidores. Importadoras são empresas autorizadas a comprar, do mercado externo, solventes e gasolina A, repassando-os para centrais petroquímicas, formuladores ou distribuidoras, conforme o caso.

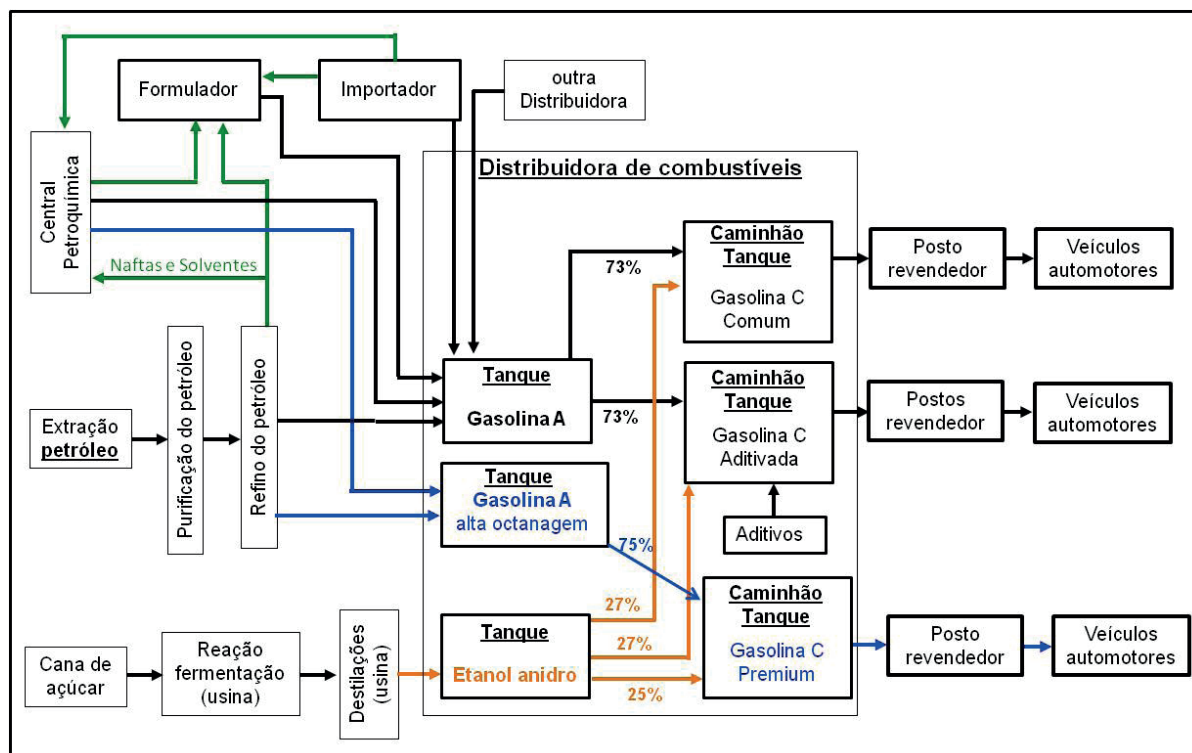


Figura 2: fluxos logísticos da gasolina automotiva nacional.

Deste modo, a complexa logística de distribuição de combustíveis no Brasil oferece vasto leque às distribuidoras, que podem adquirir gasolina A de refinarias, centrais petroquímicas, formuladores, importadores ou outras distribuidoras. Já o etanol anidro, pode ser adquirido de usinas, importadores ou outras distribuidoras. Todas estas operações comerciais são monitoradas pela ANP (Resolução ANP nº 17/2004).

Independente da sua origem, a gasolina A e o etanol anidro que chegam às distribuidoras devem atender aos requisitos de qualidade exigidos pela ANP. As distribuidoras são obrigadas a controlar a qualidade dos combustíveis adquiridos e dos comercializados, garantindo que os postos revendedores irão receber produtos especificados (Resolução ANP 58/2014). Por sua vez, os postos revendedores são obrigados pela ANP a controlar e manter a qualidade dos combustíveis armazenados em sua tancagem e revendidos aos consumidores, garantido a especificação ao consumidor final (Resoluções ANP nº 09/2007 e 41/2013).

Apesar das fiscalizações realizadas pela ANP, alguns distribuidores, transportadores e postos revendedores empregam práticas fraudulentas, aumentando seus lucros em detrimento da qualidade do combustível. Diante destes problemas, o órgão regulamentador, através da Resolução ANP nº 9/2007, estabeleceu testes *in loco*, para avaliar a qualidade da gasolina C. Esta norma determina que o posto revendedor efetue os procedimentos no ato do recebimento da gasolina ou através da solicitação do consumidor. Caso, no recebimento, o revendedor comprove que o combustível se encontra “não conforme”, ele deve recusa-lo, devolvendo-o para a distribuidora. Na hipótese de o consumidor verificar a não conformidade, ele pode

recusar o abastecimento. Em ambos os casos, a ANP deve ser informada. A ANP, durante suas ações fiscais, também realiza estes testes em postos, distribuidores e caminhões-tanques; caso a ANP apure alguma não conformidade, o combustível é apreendido, a empresa pode ser interditada e abre-se processo administrativo, que pode gerar multa e abertura de processo criminal.

Na gasolina automotiva, são realizados os seguintes ensaios *in loco*:

- Teor de etanol anidro combustível – TEAC, teste da proveta, descrito pela NBR 13992;
- Massa específica, método do densímetro, descrito pela NBR 7148;
- Aspecto, descrito pela NBR 14954;
- Cor, método visual.

O ponto de partida para avaliação da evolução histórica, no presente trabalho, é a Portaria ANP nº 309/2001, última estudada por Soares (2002). Em 2011, foi publicada a Resolução ANP nº 57/2011, trazendo atualizações normativas relativas a obrigações de produtores, importadores e distribuidores de gasolina. Dois anos depois, com publicação da Resolução ANP nº 40/2013, a autarquia aperfeiçoou o controle ambiental.

As mudanças ocorridas em 2013 demandaram altos investimentos das refinarias nacionais para adequação do parque de refino, com instalação de novas plantas de reforma catalítica, de hidrodessulfurização de nafta craqueada (HDS) e de hidrotreatamento de nafta de coque (HDT) (SÁ *et al*, 2014). Foi publicada a Resolução ANP nº 38/2009, estabelecendo parâmetros de especificação para a gasolina automotiva brasileira que seriam adotados na Resolução ANP nº 40/2013, em atendimento à fase L-6 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, instituído pela Resolução CONAMA nº 18/1986, como resultado de esforços para melhoria da qualidade da gasolina e de ações internacionais no controle de emissões veiculares. Assim, houve tempo para adequação das refinarias nacionais, numa ação integrada entre órgãos ambientais, reguladores e a Petrobras, principal empresa detentora das refinarias nacionais.

3.2 Cor e Aspecto

No Brasil, o EAC usado exclusivamente na formulação da gasolina C, e o Etanol Hidratado Combustível – EHC, é revendido nos postos revendedores para o consumidor final, são incolores, sendo diferenciados pela densidade, que é menor no EAC. O EAC possui menor carga tributária, o que incentiva fraude: desvio de EAC para, após adição de água, ser comercializado como EHC, acarretando problemas na qualidade e fraude tributária. Deste modo, para diferenciar os dois tipos de etanol combustível, a ANP determina que o EAC receba corante laranja, e proíbe sua comercialização para consumidores (Resolução ANP nº 19/2015).

A gasolina A é incolor ou levemente amarelada, a depender do perfil da sua

produção. Deste modo, a gasolina C possui a cor amarelo/alaranjada. Desde a publicação da Portaria ANP nº 309/2001, a gasolina tem especificações de cor "incolores a amarelada" e de aspecto "límpido isento de impurezas", sendo identificada pelo método visual. Estes parâmetros mantiveram-se sem modificação nas Resoluções ANP nº 57/2011 e nº 40/2013

Os distribuidores, caso desejem, podem adicionar corantes nas gasolinas C por eles comercializadas, com exceção da cor azul, exclusiva da gasolina de aviação. Normalmente essa prática é adotada nas gasolinas C aditivadas, diferenciando-as visualmente do tipo comum, com cada empresa adotando coloração característica. Contudo, a legislação não determina que a distribuidora informe aos consumidores qual a cor dos seus tipos de gasolina.

Tonalidades diferentes da cor original são indicativos de manipulação da gasolina, que pode ter sido adulterada com solvente com coloração. No Brasil, os solventes sofrem menor carga tributária que os combustíveis. Deste modo, gasolina adulterada com solvente gera concorrência desleal (produto mais barato), sonegação fiscal, pode causar prejuízo no funcionamento do motor, dano ambiental e a saúde das pessoas.

Gasolina com impureza ou turbidez visíveis podem indicar degradação do combustível ou sujeira agregada no transporte e/ou armazenamento. Tal problema pode originar problemas no sistema de circulação de combustível (bomba de combustível, entupimento de filtro de combustíveis e bicos injetores), no funcionamento e desempenho do motor e queima incompleta (emissão de poluentes).

3.3 Teor de Etanol Anidro

Nas usinas, etanol e açúcar são produzidos em rota similar e de forma concorrente. De modo geral, as usinas optam por produzir maiores quantidades de cada produto em função do preço do mercado internacional, aja visto que ambos são considerados *commodity*. Ou seja, se o preço do açúcar diminui, a produção do etanol é aumentada, e vice-versa. Por este motivo, esta propriedade historicamente varia conforme a produção e demanda de açúcar: se há excesso de etanol no mercado nacional, o preço diminui e o governo edita regulamento elevando o TEAC na Gasolina C; o oposto também ocorre (DIEHL, 2012).

O Brasil foi o primeiro país no mundo a usar o etanol como combustível automotivo comercial e a utilizá-lo como componente da gasolina C, gerando ganhos ambientais e operacionais, pois o EAC aumenta a octanagem, eliminando a necessidade de uso do chumbo tetraetila como aditivo (BARROS *et al.*, 2008).

A adição de compostos adulterantes à gasolina C podem alterar o TEAC. Assim, concentrações de EAC abaixo do especificado, indicam que a gasolina C pode ter sido adulterada com solventes orgânicos apolares diversos. Valores observados acima do especificado, empregando o método da proveta, podem indicar possível adulteração com adição de EAC acima do permitido, ou adição de outros álcoois ou solventes polares, como a acetona, que são extraíveis com água (LOPES NETO, *et al.*, 2018).

Deste modo, a determinação TEAC é um excelente indicativo para verificação de possíveis fraudes em gasolinas C. O “teste da proveta”, para determinação *in loco* do TEAC, é um procedimento simples, no qual se utiliza uma proveta de 100 mL e uma solução aquosa de cloreto de sódio (ABNT NBR 13992). Valores de TEAC não especificados, podem causar danos aos motores e ao meio ambiente a depender do motivo da falha. Adulteração com solventes orgânicos, apolares ou polares, gera fraude fiscal e concorrência desleal, podendo provocar prejuízos aos motores e ao meio ambiente. Já excesso de EAC, causa aumento no consumo de combustíveis, além de, em motores que operam exclusivamente com gasolina, acarretar em desgaste no circuito de combustível e mau funcionamento do motor, devido a formação de bolhas nos dutos de combustível.

3.4 Massa específica, perfil de destilação e pressão de vapor

Essas três propriedades relacionam-se com a distribuição dos hidrocarbonetos na gasolina. A pressão de vapor a 37,8°C, parâmetro vinculado à segurança operacional do transporte e da distribuição, é ligada à volatilização do combustível. A normatização não se modificou entre 2002 e 2018: entre 45 kPa e 62 kPa (gasolina A), e menor que 69 kPa (gasolinas C).

A massa específica é uma propriedade que não possui valor especificado pela ANP. Nas normas recomenda-se “anotar” o resultado, concluindo-se que o teste é monitorado. Assim, em caso de adição de adulterante com massa específica diferente à da amostra original, haverá diferença entre os valores.

O perfil de destilação é um importante ensaio, pois gera, em termos de volatilidade, uma medida das proporções relativas dos hidrocarbonetos que compõem uma amostra de gasolina. Cada percentual volumétrico destilado está atrelado a uma temperatura máxima. Na Tabela 1, encontram-se os valores especificados e suas alterações, conforme atualizações das normas.

A faixa dos 10 % destilados, associada com a partida a frio do motor, significa que 10% do volume de gasolina deve destilar até 65°C. A faixa de 50%, relaciona-se ao tempo de aquecimento do motor, permitindo condições uniformes de operação e economia em viagens longas. A faixa dos 90% e o ponto final de destilação – PFE indicam frações com massas moleculares maiores, que proporcionam potência e contribuem para economia de combustível.

Faixas	Portaria ANP nº 309/2001		Resolução ANP nº 57/2011		Resolução ANP nº 40/2013	
	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
10% (°C)		65		65		65
50% (°C)	120	80	120	80	120	80
90% (°C)		190		190		190
PFE (°C)		220		220		215
Resíduo (% v/v)		2,0		2,0		2,0

Tabela 1: Evolução das temperaturas (°C, máximas) de destilação de gasolinas e do resíduo.

Devem ser evitadas altas temperaturas nas faixas de 50% ao PFE, o que indicaria altas proporções de frações com maiores massas moleculares, pois a estas estão associados problemas, tais como vaporização e de queima deficitárias, levando à formação de depósitos na câmara de combustão e nas velas de ignição, e a maior emissão de poluentes (SOARES, 2002).

O PFE estabelece a temperatura em que todo o líquido foi destilado, sendo reduzido, a partir de 2013, de 220 para 215°C, demonstrando interesse do regulador em reduzir a emissão de poluentes e danos aos motores. Já o resíduo de destilação, conexo com a formação de gomas, é o percentual volumétrico que não destilou.

A distribuição harmônica entre os componentes que formam a gasolina A, de massas moleculares diferentes, é desejável, o que melhora a partida a frio, aquece o motor rapidamente, evita formação de resíduos, garante desempenho do motor, e menor nível de poluição. Uma relação importante, a ser estudada, é entre o perfil de destilação, massa específica e economicidade do combustível. Em geral, frações de menores massas moleculares possuem menores temperaturas de destilação e menores densidades (Figura 3); menor massa específica significa menor massa por unidade de volume, que gera menor quantidade energética por volume.

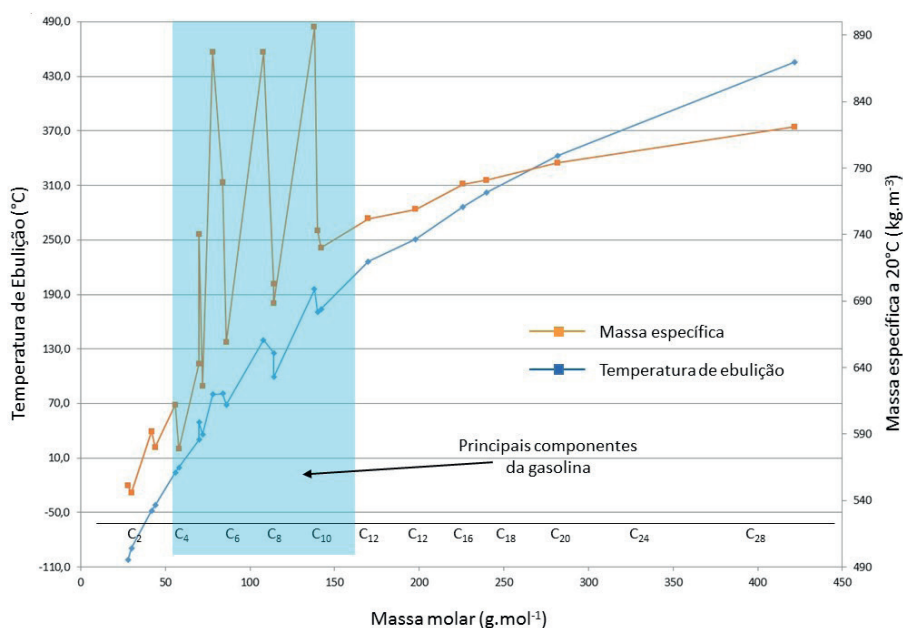


Figura 3: Variação de massa específica e ponto de ebulição em função da massa molar de hidrocarbonetos.

Para facilitar a compreensão deste fenômeno, foram realizados testes com duas amostras gasolinas A, sendo amostra 1 fornecida pela Total Distribuidora LTDA e a amostra 2 fornecida pela Raízen Combustíveis S.A., ambas especificadas, com alguns dados descritos na Tabela 2 abaixo.

Tipos de Gasolina A	Temperaturas do perfil de destilação (°C)					Massa específica (kg.m ⁻³ a 20°C)
	PIE	10%	50%	90%	PFE	

Amostra 1	36,8	50,9	77,5	138,0	168,2	681,1
Amostra 2	45,9	60,5	100,4	169,7	208,3	732,6

Tabela 2: Dados das amostras de gasolina A e massa de gasolina C confeccionada.

* TID – Temperatura inicial de destilação.

Os ensaios de massa específica foram realizados pelo método ABNT NBR 14065, sendo utilizado densímetro digital Kyoto (modelo DA6040); o perfil de destilação foi realizado pelo método ABNT NBR 9619, sendo utilizado destilador à pressão atmosférica Tanaka (modelo AD-6). Observa-se uma grande diferença nos resultados do perfil de destilação, notadamente na faixa de 90% e na PFE, o que denota baixos percentuais de componentes de alta massa molar na amostra 1. Esse dado é confirmado pelos resultados de massa específica a 20°C, também com menor valor na amostra 1.

Por outro lado, baixas temperaturas iniciais de destilação – PIE e na faixa dos 10% na amostra 1, indicam altas taxas de componentes de baixa massa molar, o que pode dificultar a partida e a dirigibilidade a quente, pois se formam bolhas (vaporização de combustível) nas linhas. Este efeito é conhecido como *vapor-lock*, e causa interrupção do fluxo de gasolina (engasgue do motor) e pode danificar a bomba de combustível.

Adicionando EAC especificado, fornecido pela Raizen Combustíveis S.A, às gasolinas tipo A 1 e 2, foram confeccionadas duas amostras de gasolinas E27. Em seguida, utilizando balança Modelol-2000, com precisão de 0,1 g, pesou-se 1 L de cada amostra, obtendo-se as seguintes massas: 710,6 g e 748,2 g, respectivamente. Com estes valores, pode-se estimar a massa para 45 L, volume aproximado dos tanques dos automóveis, para cada amostra formulada: 31,98 kg e 33,67 kg, respectivamente. Ou seja, observa-se que a gasolina E27 formulada com amostra 1 terá menor massa de combustível, aproximadamente 1,7 kg (-5% de massa, equivalente a aproximadamente 2,2 L de gasolina C da amostra 2), provocando menor autonomia ao veículo e conseqüente aumento no consumo de combustível por quilômetro rodado.

Em entrevistas para realização deste trabalho, representantes das distribuidoras Total Distribuidora LTDA e Raízen Combustíveis S.A. afirmaram que a gasolina A produzida pela RLAN possui massa específica que oscila entre 720 e 740 kg.m⁻³; enquanto a gasolina A de origem importada, possui valores mais baixos de massa específica, chegando a 650 kg.m⁻³. Este fato é relevante, principalmente em veículos novos, equipados com computadores de bordo que monitoram com boa precisão, dentre outros parâmetros, o consumo e autonomia de combustível. Consumidores, habituados a observar o computador de bordo de seus veículos, podem supor que adquiriram combustível adulterado, quando, na verdade, abastecerem seus veículos com gasolina C especificada e formulada com gasolina A de baixa massa específica (componentes com menores massas moleculares).

Outro problema, causado pela variação de massa específica em gasolina A, é a

estratificação em tanques de distribuidoras. Os tanques das distribuidoras possuem capacidade para 5.000, 10.000 m³, ou mais, de combustível e realizam operação de carga e descarga (suprindo caminhões tanques) continuamente. Quando do recebimento, realizam mistura da nova carga com o combustível armazenado. Quando é adicionada uma nova carga de combustível com massa específica de valor próximo ao pré-existente, a homogeneização ocorre rapidamente. Contudo, ao se adicionar gasolina A, com baixo valor de massa específica, ao combustível pré-existente, cuja massa específica seja diferente e maior, a homogeneização é lenta, criando zonas com diferentes composições de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, massa específica. Quanto maior for a diferença entre as massas específicas, mais intenso será este efeito.

Em tanques que possuem descargas com sistema automatizado de controle de massa específica, a estratificação não causa qualquer dificuldade operacional às distribuidoras. Contudo, existem dois problemas que podem ocorrer quando a tancagem opera com sistema laboratorial. Operacionalmente, as distribuidoras que possuem este sistema, após receber o novo produto, retiram uma ‘amostra corrida’ do tanque, que será analisada em laboratório, certificando o total de gasolina A contida no tanque. Todos os caminhões carregados com gasolina C formulada com esta gasolina A terá seus dados de análise calculados em função dos resultados certificados. Através da Resolução ANP nº 40/2013, é normatizado que estes resultados sejam lançados no Boletim de Conformidade, que acompanha a nota fiscal do caminhão tanque. Contudo, devido às zonas estratificadas, a amostra coletada para análise pode não ser representativa, originando resultados incorretos.

O primeiro problema ocorrerá dentro de bases distribuidoras que operam na modalidade condomínio, onde várias distribuidoras dividem a tancagem, de modo que o combustível contido nos tanques é adquirido por mais de uma distribuidora. Deste modo, o ajuste de combustível pertencente a cada condômino, que é calculado a partir da diferença volumétrica entre a massa específica da temperatura do carregamento e a 20°C (similar à da certificação), estará comprometido.

O outro possível problema ocorre quando caminhões tanques carregados com zonas estratificadas, cujo valor de massa específica difere significativamente do resultado contido no Boletim de Conformidade. Neste caso, o posto revendedor, ao receber a gasolina e realizar o ensaio de massa específica, pode constatar a diferença e devolver produto.

O Brasil apresenta taxas crescentes de importação de gasolina A. No ano de 2017, importou 4.488.500 m³, o que representa aproximadamente 14% do consumo nacional e 53% de acréscimo em relação ao ano anterior (ANP, 2018). Diante deste cenário, o controle efetivo da massa específica, com estabelecimento de limites de aceitabilidade, pode vir a ser alvo de debates nos meios acadêmicos e reguladores, tornando-se uma opção da ANP para futuras normatizações da especificação de gasolinas.

3.5 Octanagem

A octanagem é uma grandeza adimensional que indica a resistência da gasolina à detonação (autoignição) durante a compressão do combustível. Valores altos permitem ao motor atuar com altas taxas de compressão, proporcionando máxima potência com menor consumo. A denotação antecipada (baixa octanagem) gera energia que não se transforma em trabalho, resultando na vulgarmente conhecida “batina de pino” (ASSIS, *et al.*, 2005).

O número de octanagem refere-se às quantidades relativas do composto iso-octano, com octanagem 100, e do n-hetano, com octanagem zero. A partir do levantamento destas taxas, é estabelecida uma curva de calibração relacionada com o índice de compressão do motor padrão (ASSIS *et al.*, 2005). A razão de utilização do n-heptano e o iso-octano é que ambos possuem características semelhantes de volatilidade e ponto de ebulição (MORAES, 2003).

O cálculo do poder antidetonante é realizado mediante dois métodos: o *Motor Octane Number* – MON, situação de carga total em alta rotação, e o *Research Octane Number* – RON, baixa carga e rotação. O Índice Antidetonante – IAD é a média aritmética dos dois métodos anteriores (SOARES, 2002). Os limites mínimos especificados, para gasolinas C, de MON (82) e IAD (87 comum e 91 *premium*) mantiveram-se constante durante o período estudado.

3.6 Estabilidade da gasolina: goma, período de indução e corrosividade ao cobre

A gasolina contém hidrocarbonetos insaturados que podem se oxidar na presença do ar atmosférico. Além da oxidação, o calor e a presença de metais podem levar à formação de goma, desencadeada pela polimerização, bem como a adição de álcool na gasolina. A goma, ao se depositar no tanque e no sistema de alimentação, pode diminuir o rendimento do motor (GALVÃO e FERNANDES JÚNIOR, 2005).

Com o período de indução pode-se fazer um prognóstico da estabilidade da gasolina durante a estocagem: a cada 60 minutos de teste, determina-se estabilidade em um mês de estocagem em condições adequadas. Estocagem inadequada, junto a contaminantes diversos ou em tanques impróprios, pode acelerar a deterioração do combustível, a um período inferior ao determinado neste teste.

Com a corrosividade ao cobre, determina-se o potencial de corrosividade da gasolina, que pode provocar oxidação de peças de cobre, de suas ligas e de outros metais. O teste é conduzido a 50 °C, em que placas de cobre não oxidadas são imersas no combustível. Após 3 horas, as placas são retiradas e comparadas com placas de cobre previamente oxidadas, numa faixa que variam de 0 (mínima oxidação) a 5 (máxima oxidação).

Como demonstrado na Tabela 3, as especificações desses três parâmetros não variaram: menor que 5 mg 100mL⁻¹ (goma), menor que 1 (corrosividade), e maior que 360 minutos, equivalente a seis meses de armazenamento (período fr indução).

Destaca-se que, na Resolução ANP nº 38/2009, estava previsto que a indução teria valor mínimo de 480 minutos em 2014; contudo, esse avanço não se concretizou.

Faixas	Portaria ANP nº 309/2001		Resolução ANP nº 57/2011		Resolução ANP nº 40/2013	
	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
Goma lavada (mg.100mL ⁻¹)	5		5		5	
Corrosividade ao cobre	1		1		1	
Período de indução (min.)	360	NC	360	NC	360	NC

Tabela 3: Evolução da goma lavada, período de indução e corrosividade ao cobre
NC: Não controlado

3.7 Composição

Devido à complexa variabilidade dos seus componentes, que possuem propriedades diferentes, torna-se necessário estabelecer limites para determinadas classes de hidrocarbonetos (HC) presentes na gasolina. Na Tabela 4, estão listadas as classes de hidrocarbonetos controladas e seus limites máximos permitidos em gasolinas.

Classe de HC	Portaria ANP nº 309/2001		Resolução ANP nº 57/2011		Resolução ANP nº 40/2013	
	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
Aromático	57	45	NC	45	NC	35
Olefínicos	38	30	NC	30	NC	25
Saturados	NC	NC	NC	NC)	anotar	anotar
Benzeno	1,2	1,0	NC	1,0	N. C.	1,0
	1,9*	1,5*		1,5*		

Tabela 4: Limites máximos (% v/v) das classes de hidrocarbonetos controladas em gasolinas automotivas

NC: Não controlado

(*) Valores para gasolinas Premium

Nota-se, da Tabela 4, que a qualidade da gasolina evoluiu, diminuindo-se as olefinas (instáveis) e os aromáticos (prejudiciais à saúde e de queima difícil), aumentando a estabilidade durante o armazenamento, diminuindo emissões e gerando combustão mais eficiente (SÁ, 2013).

Uma observação mais atenta da Tabela 4 revela que os controles destas propriedades passaram, desde 2011, a ocorrer apenas na gasolina tipo C. Conclusões precipitadas poderiam levar ao entendimento que as refinarias, produtoras de gasolina

tipo A, estariam isentas do controle da composição. Entretanto, pode-se apontar que a responsabilidade das refinarias aumentou. Elas devem realizar a determinação da composição com etanol anidro, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina. Então, o ensaio é realizado nesta gasolina A, cujos resultados devem ser reportados no Certificado da Qualidade. Deste modo, a composição da gasolina tipo A fica atrelado ao TEAC em vigor. Por exemplo, atualmente o TEAC é 27% (v/v), o que garante, por simples balanço de massa, que a gasolina tipo A tenha até 47% (m/m) de aromáticos. Contudo, se o TEAC diminuir para 20 % (v/v), o teor máximo de aromáticos na gasolina tipo A passará para 43%.

Como já foi mencionado, apesar destas modificações terem sido iniciadas a partir de 2011, elas foram indicadas na Resolução ANP nº 38/2009, de modo que as refinarias tiveram tempo necessário para se adequarem.

3.8 Contaminantes

A gasolina está sujeita a existência de contaminantes, originados do petróleo, do processamento, transporte, armazenamento ou de possíveis fraudes. Na Tabela 5 mostra os contaminantes controlados da gasolina e suas respectivas faixas de aceitabilidade.

Classe de HC	Portaria ANP nº 309/2001		Resolução ANP nº 57/2011		Resolução ANP nº 40/2013	
	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
Chumbo (g.L ⁻¹)	0,005		0,005		0,005	
Metanol (% v/v)	NC		0,5		0,5	
Fósforo (mg. L ⁻¹)	NC		NC		1,3	
Enxofre (mg/kg)	1200	1000	NC	800	N. C.	50
Silício	NC		NC		anotar	

Tabela 5: Limites máximos de contaminantes em gasolinas automotivas

NC: Não controlado

O metanol é tóxico, podendo causar cegueira, infecção pulmonar e morte de quem o manipula sem as boas práticas de segurança (ASSIS, 2010). Portanto, indivíduos que manejam gasolina contaminada com metanol, como frentistas e mecânicos, estão sujeitos a estes riscos. Ele é produzido, em escala industrial, por via petroquímica, não possuindo qualquer vínculo produtivo com refinarias e distribuidoras. Deste modo, quando esta substância é detectada na gasolina, é um indício forte de adulteração. O metanol é um potencial adulterante da gasolina nacional devido ao preço baixo e à grande quantidade disponível para produção de biodiesel. Conforme indica a Tabela 5, o controle desta substância na gasolina foi iniciado em 2011.

Conforme pode ser observado na tabela 5, apenas a gasolina C possui controle de enxofre. Dessa forma, as refinarias podem produzir gasolina A com teor de enxofre

maior que o valor especificado para gasolina C, de modo que o teor de enxofre se enquadre após a mistura com o EAC. No atual cenário, em que vigora a revenda de gasolina E27, pode-se produzir gasolina tipo A com até 68 mg kg⁻¹ de enxofre.

Com o avanço dos motores ciclo Otto, houve a necessidade de produção de combustíveis mais resistentes à compressão. Assim, a partir dos anos 20 do século passado, o chumbo tetraetila começou a ser usado como aditivo à gasolina, com finalidade de aumentar a octanagem. Contudo, a partir de 1970, devido a publicações científicas relatando à nocividade do chumbo à saúde pública e ao meio ambiente por meio da contaminação do ar, solo e água, foram iniciadas discussões sobre a eliminação da adição deste metal em combustíveis automotivos (LANDRIGAN, 2002; CUNHA, 2003). O Brasil foi pioneiro nesta ação, tendo iniciado a substituição do chumbo tetraetila por etanol na década de 1980 (CUNHA, 2003). A partir de 1993, através da lei n° 8723/93, tornou-se obrigatório o uso de etanol como ingrediente da gasolina revendida à população, gasolina tipo C, sendo totalmente dispensável o uso chumbo tetraetila. Contudo, devido à contaminação dos dutos, tanques e outros equipamentos de refinarias e distribuidoras, deve ser realizado o controle do chumbo na gasolina automotiva, sendo que o limite máximo aceitável permaneceu inalterado durante o período estudado: 0,005 g.L⁻¹.

O fósforo, assim como o chumbo, é veneno para os sistemas catalíticos que tratam os gases de exaustão dos veículos (SÁ *et al.*, 2013; SANTOS, 2017). O fósforo está presente em aditivos usados na perfuração de poços, que auxiliam a extração de petróleo. Assim, ele pode ser carregado, contaminando os derivados durante o processo de refino. Além de problemas catalíticos, os derivados contaminados com fósforo podem causar incrustações em equipamentos (SANTOS, 2017). Portanto, a partir de 2013, conforme estabelecido na Resolução ANP n° 38/2009, o órgão regulamentador passou a controlar o nível de fósforo presente na gasolina. Contudo, a norma estabelece que esta característica somente deva ser investigada se houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

O silício é outro possível contaminante da gasolina. Aditivos antiespumantes são usados durante a fase de extração do petróleo, para evitar a formação de espuma na fase de purificação, para auxiliar a quebra da emulsão óleo/água, e durante o processo de refino, durante o descoqueamento. Devido a sua baixa tensão superficial, os antiespumantes mais usados na indústria do petróleo são oligômeros contendo silício, polidimetilsiloxanos (SANTOS, 2017). Os resíduos da decomposição dos siloxanos se depositam em catalisadores, inutilizando seus sítios ativos. Também podem formar depósitos em câmaras de combustão e nas velas de ignição, causando problemas aos motores (SÁ *et al.*, 2013; SANTOS, 2017), e podem, ainda, danificar sensores de oxigênio do sistema de injeção eletrônica (SÁ *et al.*, 2013). Na mais recente especificação, embora não tenha sido determinado um limite para este contaminante, este parâmetro passou a ser monitorado.

3.9 Marcador em gasolinas

Marcador químico pode ser definido como um composto identificado qualitativa e quantitativamente, presente em determinado produto e que é empregado como referência no controle de qualidade deste produto. De acordo com Resolução ANP 03/2011 (que substituiu a Portaria ANP nº 274/2001), uma substância que não ocorre na natureza deve ser adicionada aos solventes hidrocarbonetos importados e produzidos no Brasil, cuja faixa de destilação esteja entre 25 e 280°C. Esta substância é conhecida como “marcador de solvente”. Deste modo, caso uma amostra de gasolina automotiva nacional seja verificada a presença do marcador, infere-se que esta gasolina foi adulterada com algum solvente. Por este motivo, nas resoluções da ANP o parâmetro “presença de marcador” possui de aceitabilidade apenas se não ocorrer sua detecção.

A implantação do Programa de Marcação Compulsória de Produtos ocorreu em 2001, através da Portaria ANP nº 274/2001, e, atualmente, está regulamentado pela Resolução ANP nº 3/2011, que preconiza que o marcador deve ser adicionado ao solvente em concentração máxima de 1 ppm, de forma a não interferir nas características físico-químicas e no grau de segurança para manuseio, armazenagem e uso do produto. Dados da ANP demonstram a eficiência do programa, onde observa-se a redução das taxas de amostras com presença de marcador, que passaram de 20%, em 2002, para menos 1% atualmente (ANP, 2018).

3.10 Gasolina Aditivada

Aditivos são usados para potencializarem o uso do combustível, minimizando seus impactos no motor e meio ambiente. Dentre as principais classes de aditivos, destacam-se os detergentes, dispersantes, redutores de atrito e antioxidantes. Entre os melhoramentos auferidos por estas substâncias, podem ser citados: lubricidade, estabilidade, inibição na formação de gomas, redução de emissões e proteção contra depósitos carbônicos nas câmaras de combustão, bicos injetores e válvulas (MEDEIROS, 2009).

Conforme demonstrado na Figura 2, a gasolina é aditivada nas distribuidoras, mais especificamente, no ato de carregamento dos caminhões-tanques. Cada distribuidor possui seu ativo ou mistura de aditivos, que podem incluir uma ou várias classes. Contudo, a distribuidora interessada em colocar aditivos em seu combustível deve submeter este à ANP, que irá avaliar a eficácia destas substâncias quando adicionadas àquele combustível. Para aprovação, ANP exige a apresentação de testes de desempenho, redução de depósitos e/ou obstrução de bicos, além de caracterização físico-química das substâncias. Atualmente, a Resolução ANP nº 01/2014 regulamente o registro e aprovação de aditivos à gasolina automotiva.

Somente após aprovação da ANP, a distribuidora pode comercializar gasolina contendo os respectivos aditivos, usando a nomenclatura ‘gasolina A aditivada’ ou outra marca comercial, registrada. Contudo, a distribuidora, através de placas

informativas colocadas nos postos revendedores, deve descrever para o consumidor final os benefícios do aditivo utilizado, bem como seu registro de aprovação pela ANP.

Dentre os aditivos mais utilizados, destacam-se os detergentes, que removem e evitam a formação de depósitos de carbonização originados da queima do combustível; os dispersantes, que degradam os resíduos carbônicos removidos, transformando-os em finas partículas para expulsão no sistema de exaustão (GONÇALO, 2004; MEDEIROS, 2009); e os redutores de atrito, que aumentam a lubricidade do motor, impedem o desgaste de peças móveis e propiciam eficiência energética (MEDEIROS, 2009).

Outrossim, convém mencionar que, de acordo com a Resolução ANP nº 01/2014, somente existem benefícios comprovados quando os aditivos, registrados junto à ANP, são aplicados em concentrações compreendidas entre os limites mínimos e máximos determinadas pela própria Agência. Dito de outro modo, gasolinas tipo C aditivadas, cujas concentrações de aditivo(s) estejam fora dos limites determinados pela ANP, não possuem eficácia comprovada, tornando-se impróprias para o consumo automotivo e não conformes. A ANP, todavia, não monitora a quantificação dos níveis de aditivos contidos em gasolinas tipo C aditivadas. Deste modo, a adição de quantidade inadequada de aditivo, por descuido operacional, ou mesmo por fraude, a não adição intencional de aditivos, ou adição de aditivos degradados, fora do prazo de validade, não é constada pelos órgãos reguladores.

4 | CONCLUSÕES

A padronização da especificação de um produto, envolve garantia de qualidade no transporte, armazenamento e consumo, minimização de testes, simplificação de procedimentos e, em paralelo, o não travamento do mercado produtor. Observa-se que a legislação nacional, apesar dos avanços, está longe de alcançar tais objetivos: a gasolina é submetida a 15 procedimentos na determinação de 22 parâmetros, parte dos quais são controlados em função de alto índice de fraudes, forçando a normatização da ANP.

Em relação aos contaminantes, houve redução significativa do teor máximo permitido de enxofre na gasolina, de 1.200 a 50 ppm (queda de 95%), e a inserção de controle de metanol, fósforo e silício.

Outros avanços, relativos à composição do combustível, foram a redução da temperatura final de destilação e do teor de aromáticos e de olefinas. Estes progressos estão atrelados às melhorias no parque de refino e da atenção do órgão regulador para a diminuição de frações de difícil combustão.

Ainda assim, existem pontos a serem melhorados: normatização de faixas de aceitabilidade para massa específica e adoção de temperatura mínima final de destilação e da faixa de 90%, bem como a fiscalização dos teores de aditivos na

gasolina tipo C aditivada.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a TOTAL Distribuidora LTDA e a RAÍZEN Combustíveis S.A., pelo fornecimento dos combustíveis usados no estudo e entrevistas; a Rede Postos São Gonçalo e a Refinaria Landulfo Alves – RLAN, pelas entrevistas; e também ao CNPq e FAPESB.

REFERÊNCIAS

AATOLA, H. *et al.* Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. **SAE International Journal of Engines**, vol. 1, nº 1, 2009.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9619**: Produtos de petróleo - Destilação à pressão atmosférica.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13992**: Gasolina automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC).

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14065**: Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital

AMARAL, S. P. **Estabelecimento de indicadores e modelo de relatório de sustentabilidade ambiental, social e econômica: uma proposta para a indústria de petróleo brasileira**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro– UFRJ, 2003.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Portaria ANP nº 274/2001**. Brasil, 2001. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Portaria ANP nº 309/2001**. Brasil, 2001. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução ANP nº 17/2004**. Brasil, 2004. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução ANP nº 09/2007**. Brasil, 2004. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução ANP nº 38/2009**. Brasil, 2009. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução ANP nº 16/2010**. Brasil, 2010. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução ANP nº 03/2011**. Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução ANP nº 57/2011**. Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução ANP nº 05/2012**. Brasil, 2012. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução nº 40/2013**. Brasil, 2013. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução nº 01/2014**. Brasil, 2014. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução nº 58/2014**. Brasil, 2014. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Resolução nº 19/2015**. Brasil, 2015. Disponível em: <<http://www.legislação.anp.gov.br>>. Acesso em: 27 out. 2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Programa de Marcação Compulsória de Produtos**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/gas-natural/solventes/programa-de-marcacao-compulsoria-de-produtos>>. Acesso em 20/10/2018.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2018**. 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf>. Acesso em 20/10/2018

ASSIS, C. S. **Análise da situação de saúde dos trabalhadores expostos ao metanol no processo de fabricação de biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, 2010.

ASSIS, J. C. R. *et al.* Aplicação da Matriz de Doehlert para Avaliação da Influência dos Principais Componentes da Gasolina na Octanagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3. 2005, Salvador, **Anais...** Salvador: IBP, 2005.

BARBOSA, R. L. **Desempenho Corporativo de um Motor de Ciclo Diesel Utilizando Diesel e Mistura de Biodiesel**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras – UFLA, 2006.

BARROS, D. *et al.* **Caracterização ambiental dos postos de revenda de combustíveis no Rio de Janeiro**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15, Natal. **Anais...**, Natal: ABAS, 2008

COLIN, B.; CANN, M. **Química Ambiental**. Editora Bookman, 4ª edição, 2011.

CÂMARA, J. C. C. **Monitoramento eletrônico da mistura ar/combustível em motores de combustão interna ciclo Otto**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Matemática, Escola Politécnica. Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2006.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente – **Resolução CONAMA nº 18/1986**. Brasil, 1986.

CORRÊA, J. S. **Parque industrial de refino no Brasil: características atuais e perspectivas futuras**. Dissertação de Mestrado, Centro De Tecnologia – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2003.

DIEHL, D. **Formação do preço de etanol hidratado no Estado de São Paulo e sua relação com os mercados de açúcar e de gasolina**. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade da São Paulo – URP, 2012

- FAGGI, R. **Formação da mistura ar/combustível em motores de ignição por faísca a quatro tempos**. Monografia do Pós-Graduação (Especialista), Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia – CEUN-EEM, 2012.
- GALVÃO, L. P. F. C.; FERNANDES JÚNIOR, V. J. **A influência do aditivo surfactante na caracterização físico-química da goma oriunda da gasolina nacional**. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005 In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3. 2005, Salvador, **Anais...** Salvador: IBP, 2005.
- GONÇALO, A. C. **Estudo da eficiência de novos aditivos na gasolina através da cromatografia gasosa**. Monografia de Graduação. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 2004.
- LANDRIGAN, P. J. The worldwide problem of lead in petrol. **Bulletin of the World Health Organization**, 80 (10), 2002.
- LOPES NETO, V. R. **Emprego de ferramentas quimiométricas na cromatografia a gás para determinar a origem do biodiesel**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2012.
- LOPES NETO, V. R. *et al.* **Avaliação da Exatidão e Interferências na Determinação do Teor de Etanol Anidro Combustível na Gasolina Automotiva pelo “Teste da Proveta” (NBR ABNT 13992)**. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, V WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, 3., 2018, Salvador. **Anais...** Salvador: CONEPETRO, WEPETRO, 2018.
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, **Portaria nº 75/2015**, Brasil, 2015.
- MORRISON, R. e BOYD, R. **Química Orgânica**. Fundação Calouste Gulbenkian, 13ª Edição, 1996.
- MEDEIROS, A. R. B. **Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado a técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de Brasília – UNB, 2009.
- OBERT, E. F. **Motores de combustão interna**. Editora Globo, 2ª Edição, 1971.
- PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S. A. **Entenda a octanagem**. Disponível em: <<http://gasolina.hotsitespetrobras.com.br/petrobras-podium/entenda-a-octanagem>>. Acesso em: 05 de abril de 2018.
- SÁ, R. A. B. *et al.* **Atributos e benefícios da nova gasolina S50**. In: **SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA 21.**, 2013, São Paulo. **Anais...** São Paulo: AEA, 2013.
- SANTOS, S. P. A. M. **Otimização de métodos para a determinação de P, Pb e Si em gasolinas por ICP-OES**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo – USP, 2017.
- SOARES, K. O. **Estudos das especificações dos derivados de petróleo – Gasolina e Óleo diesel**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia e Arquitetura, Universidade Salvador – UNIFACS, 2002.
- SOLOMONS, T. W. e FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Editora Pearson, 7ª edição, 2001.
- TOLEDO, G. I. F. M.; NARDOCCI, A. C. **Poluição veicular e saúde da população: uma revisão sobre o município de São Paulo (SP), Brasil**. Revista Brasileira de Epidemiologia, v. 14, nº 3, 2011.
- TRINDADE, M. **Corantes Marcadores de Combustíveis: Legislação e Métodos Analíticos para detecção**. 2011. Disponível em: <<file:///C:/Users/Dell/Desktop/S0100-40422011001000002.pdf>> Acesso em 13 de julho de 2017.

TAXA DE EVAPORAÇÃO DA GASOLINA GRID EM TANQUES DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS: UMA AVALIAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Thiago da Silva André

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal - RN

Francisco de Assis Oliveira Fontes

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Mecânica, Natal - RN

Cleiton Rubens Formiga Barbosa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Mecânica, Natal - RN

Cleiton Rubens Formiga Barbosa Júnior

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal – RN

Isaac Péricles Maia de Medeiros

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal – RN

RESUMO: Este estudo apresenta o resultado de análises experimentais que mediram a taxa de evaporação da gasolina GRID (aditivada), realizados para seis valores de temperaturas diferentes, seguido de uma análise de custos das perdas por evaporação aplicada à tanques subterrâneos de postos de combustíveis. A gasolina GRID é formada por uma variada quantidade de elementos químicos, dentre esses os compostos de nitrogênio (N), enxofre (S) e os

compostos voláteis, e por isso, vapores desse combustível quando liberado para atmosfera podem causar danos ao meio ambiente. Quando do uso em postos de combustíveis, esse vapor é liberado quando do abastecimento do veículo ou pelas linhas de respiro do Sistema de Abastecimento Subterrâneo de Combustíveis - SASC. Quando o posto não possui proteções contra essas emissões fugitivas, elas atingem flora, rios, lençóis freáticos etc. Além da contaminação dos recursos naturais, a perda por evaporação atinge as finanças do posto de combustível, tanto pelas multas geradas pelas contaminações, quanto pela perda de ativo, a própria gasolina GRID.

PALAVRAS-CHAVE: Taxa de evaporação, gasolina GRID, emissões fugitivas, custos.

1 | INTRODUÇÃO

O meio ambiente e o desenvolvimento, antes separados, antagônicos, agora têm se juntado com o intuito de preservar o futuro das próximas gerações. Uma nação deve preocupar-se com seu crescimento, sem esquecer-se de preservar à natureza e seus recursos [CHOFREH et al., 2014].

Dentre tantos caminhos para estudos, escolhemos os postos revendedores de combustíveis uma vez que apresentam potencial

poluidor se não adequados às exigências ambientais legais [DIAS et al., 2012].

Em um posto revendedor de combustível as contaminações ao meio ambiente são provenientes devido a vazamentos, emissões de vapores provenientes dos combustíveis, derrames, má estocagem entre outros [FERREIRA; SILVA; LIMA, 2015]. Destaca-se neste artigo o estudo das emissões de vapores provenientes do Sistema de Abastecimento Subterrâneo de Combustíveis - SASC - em particular, os tanques subterrâneos.

Controlando essas emissões fugitivas o posto atua de forma sustentável, preservando tanto à natureza [OLIVEIRA, et al., 2008] quanto à saúde financeira do empreendimento.

Este estudo apresenta o valor das emissões por evaporação, gerados pela gasolina GRID Petrobrás, em seis gradientes de temperatura, seguido de uma análise de custos das consequências financeiras para o posto revendedor do não controle dessas emissões.

2 | GASOLINA GRID PETROBRÁS

A gasolina GRID Petrobrás é o objeto de estudo, neste trabalho, para estudo da taxa de evaporação e, por conseguinte análise de custos.

A gasolina pertence ao grupo dos LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquids) e PMOS (Partially Miscible Organics Solubility), líquido imiscível menos denso que a água, ou orgânico parcialmente imiscível em água [MINDRISZ, et al., 2006].

Derivada do petróleo, a gasolina é formada por inúmeros compostos químicos (olefinas, hidrocarbonetos aromáticos etc.) dentre os quais se destacam os contaminantes mais solúveis em água, os compostos BTEX, presentes em 18% no peso da gasolina.

A seguir a Tab. 1 apresenta as principais propriedades da gasolina GRID.

Gasolina GRID	
Aspecto (Estado Físico, Forma E Cor)	Líquido límpido de coloração característica.
Odor e limite de odor	Característico.
pH	Não aplicável
Ponto de fusão/ponto de congelamento	Não disponível.
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	Não disponível.
Ponto de fulgor	< -43 °C
Taxa de evaporação	Não disponível.
Inflamabilidade (sólido e gás)	Não aplicável.
Pressão de vapor	79 kPa a 37,8 °C
Densidade de vapor	Não disponível.

Densidade relativa	0,73 - 077
Solubilidade	Insolúvel em água
Temperatura de autoignição	Não disponível.
Temperatura de decomposição	Não disponível.
Viscosidade	Não disponível.
Outras informações	Faixa de destilação: 27 – 220°C a 760 mmHg

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da gasolina GRID. Fonte: FISPQ

Algumas peculiaridades diferencia a gasolina comum da aditivada, dentre elas destacam-se: a GRID apresenta aditivos detergentes, aditivos redutor de atrito e dispersantes, substâncias essas que contribuem para um melhor desempenho do motor e seus sistemas. Junte-se a isso o fator redutor de depósito de carbono no motor, reduzindo a emissão de gases poluentes, quando comparada a gasolina comum.

3 | METODOLOGIA

3.1 Análise Experimental

O experimento foi montado com o intuito de calcular a taxa de evaporação, avaliando a porcentagem mássica evaporada durante o ensaio. Para tanto foram utilizados os seguintes equipamentos: banho termostático, balança de precisão (resolução de 0,0001 g), proveta de 25 ml, termômetro de mercúrio, suporte para fixação da proveta e garras.

A gasolina comum (25 ml) era despejada dentro da proveta. Após isso o peso do conjunto proveta mais base da proveta mais gasolina eram pesados na balança de precisão. De posse desses valores, a proveta com o combustível era colocada no banho até que a temperatura fosse atingida. Chegada à temperatura do ensaio, o conjunto era novamente pesado, anotava-se o valor e a partir daí iniciava a contagem do tempo, uma vez que a taxa de evaporação foi calculada tendo como referência a temperatura em que se desejava. O período de aquecimento até a chegada da temperatura do experimento e sua respectiva perda volumétrica (mássica) não foram o objeto de estudo deste trabalho. Portanto, quando o combustível atingia a temperatura em que se pretendia realizar a análise, os dados (peso) eram anotados, tendo-os como referência inicial.

Os ensaios duravam quatro horas para cada nível térmico e, de meia em meia hora, a proveta com o combustível era retirada para pesagem. A razão para tanto foi construir um gráfico que detalhasse bem o processo de evaporação. Oito pontos, resultados das pesagens, construíram os gráficos que serão apresentados na seção seguinte.

Para controle da temperatura foi colocado em outra proveta com a mesma

quantidade de combustível e semelhante à outra um termômetro de mercúrio para verificação da temperatura da gasolina comum. Esse termômetro ficava em contato direto com o combustível, apresentado a temperatura do mesmo; além disto, o banho termostático apresentava em seu painel digital a temperatura do banho, que nesse caso, foi realizado em água comum.

Dessa forma, com duas provetas no banho termostático em água, uma para controle do nível térmico desejado e outra que era pesada no intervalo de tempo apresentado, é que foi conduzido o experimento.

3.2 Equações

O valor do peso do conjunto proveta mais gasolina comum, quando estabilizado na temperatura de estudo, foi a referência. Partindo daí, o valor da primeira pesagem era diminuído do valor de referência, obtendo assim α_1 ; α_2 ; era resultado da subtração do valor pesado na meia hora seguinte menos o valor de α_1 e assim as taxas de evaporação parciais (α_1) foram alcançadas.

Para o cálculo da taxa de evaporação média ($\alpha_{média}$), em gramas por hora, foi utilizado a Eq. (1):

$$\alpha_{média} = \frac{\sum_1^8 \alpha_i}{4} \quad (1)$$

Na equação (1), α_1 é dado em gramas. Como foram oito pesagens do decorrer das quatro horas, o quatro aparece no denominador da equação acima, para que a taxa de evaporação seja expressa por unidade de hora.

A porcentagem de volume vaporado (β) foi obtida com a Eq. (2).

$$\beta = \left(\frac{\alpha_{média}}{\omega_\alpha - \omega_\theta} \right) \times 100\% \quad (2)$$

Onde ω_α é o peso do conjunto proveta mais combustível após o aquecimento necessário para se atingir a temperatura do ensaio e ω_θ é o peso da proveta mais seu suporte (sem combustível).

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados a seguir os resultados das análises experimentais para a gasolina GRID Petrobras. Os gráficos mostram o peso total evaporado no decorrer do tempo, a taxa de evaporação média (grama/hora) e o percentual (médio) por hora de volume evaporado em função da temperatura.

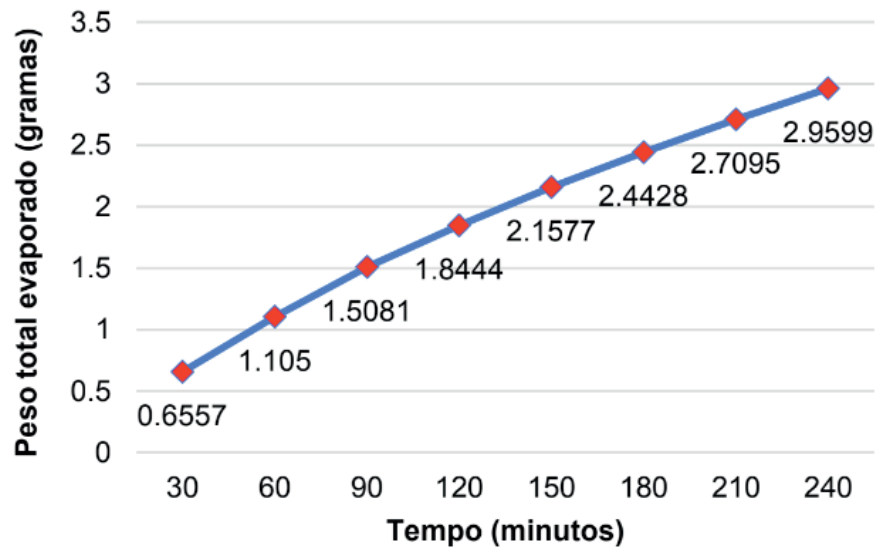


Figura 1. Peso evaporado (grama/hora). Gasolina GRID a T = 55 °C.

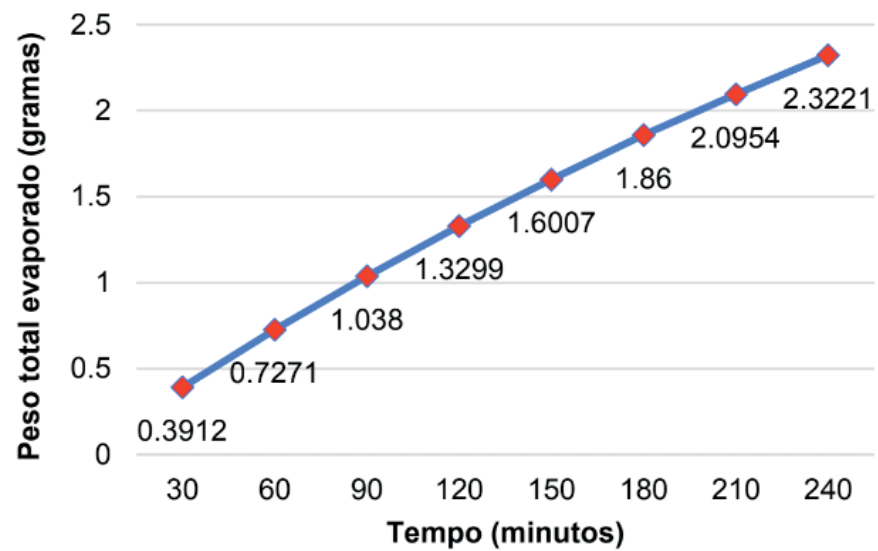


Figura 2. Peso evaporado (grama/hora). Gasolina GRID a T = 50 °C.

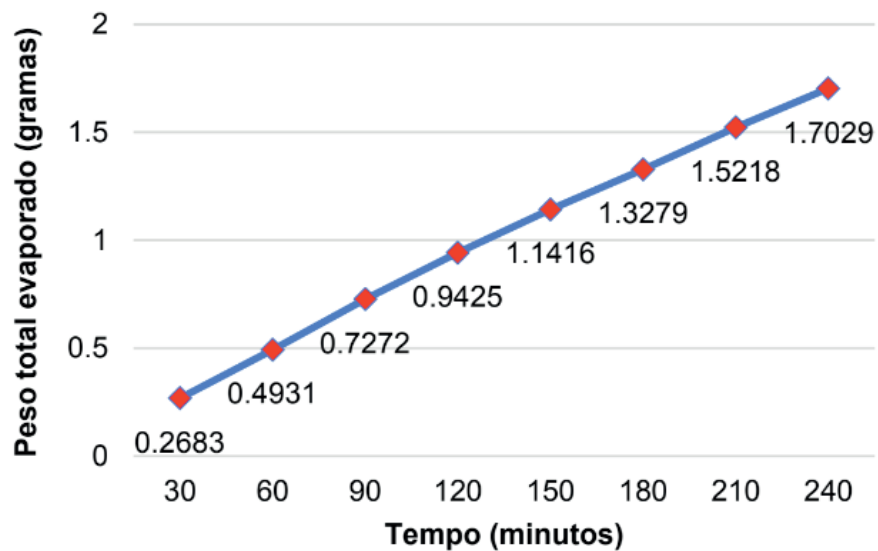


Figura 3. Peso evaporado (grama/hora). Gasolina GRID a T = 45 °C.

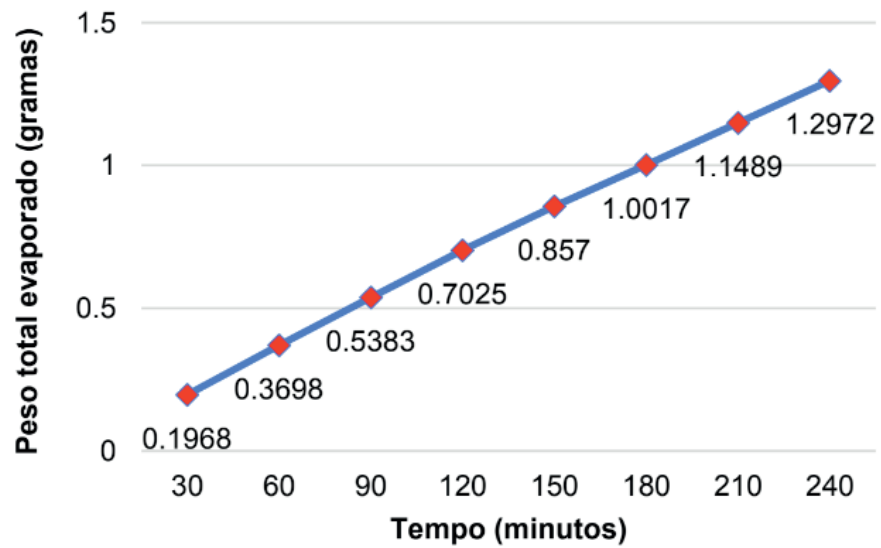


Figura 4. Peso evaporado (grama/hora). Gasolina GRID a T = 40 °C.

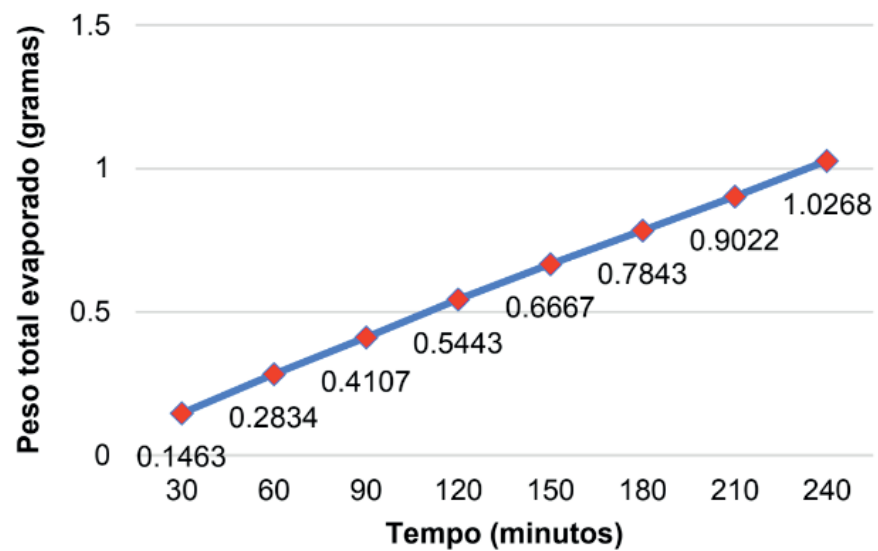


Figura 5. Peso evaporado (grama/hora). Gasolina GRID a T = 35 °C.

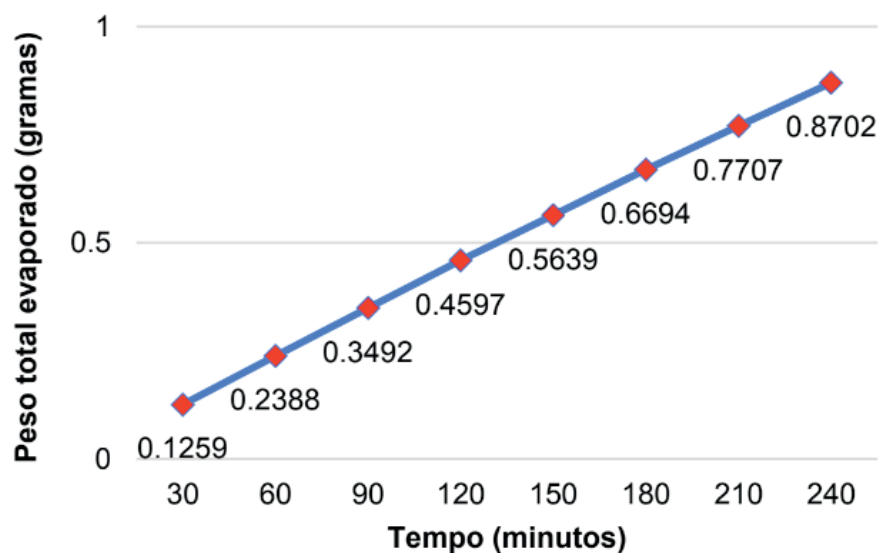


Figura 6. Peso evaporado (grama/hora). Gasolina GRID a T = 30 °C.

Com os resultados expostos observa-se que, para a gasolina GRID, quanto maior a temperatura, maior será peso total evaporado.

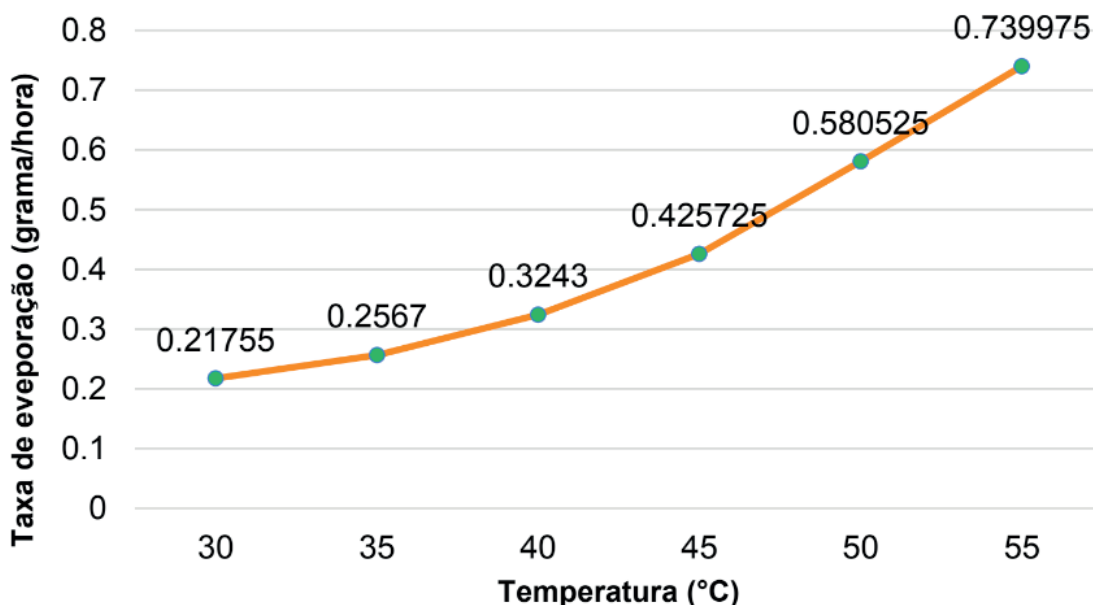


Figura 7. Taxa de evaporação média (grama/hora). Gasolina GRID.

Assim como no caso do peso, a observação do gráfico acima aponta que a taxa de evaporação média (grama/hora) aumenta com o aumento da temperatura. Essas médias são resultados de ensaios com duração de quatro horas pra cada faixa de temperatura.

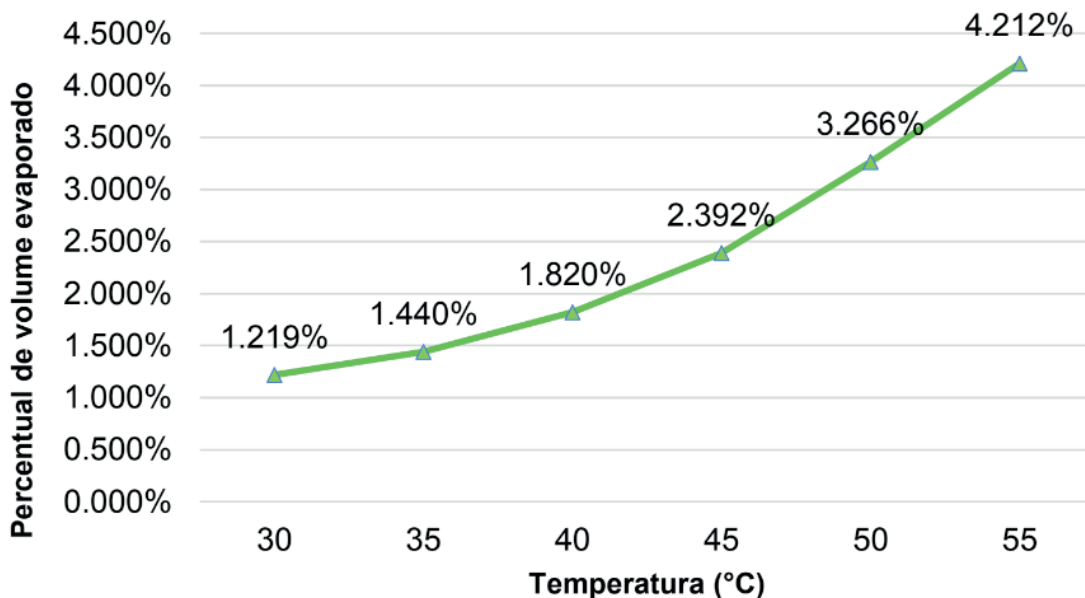


Figura 8. Percentual (médio) por hora de volume evaporado em função da temperatura. Gasolina GRID.

Tomando como referência o volume inicial, conclui-se da figura 8 que o percentual de volume evaporado é diretamente proporcional ao aumento da temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura maior o volume evaporado.

Existe uma norma nacional que estabelece as perdas por evaporação toleráveis

em postos revendedores de combustível é a ABNT NBR 13787 (1997) - Controle de estoque de sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) –. A referida norma limita que, as perdas diárias por evaporação, não podem ultrapassar 0,6 % do volume.

Merece destaque o seguinte fato: as perdas por evaporação da gasolina GRID, para todas as temperaturas estudadas - em um posto que não promova a minimização ou a redução de emissões fugitivas com o uso de dispositivos para esse fim - estão acima do estabelecido pela norma nacional, 0,6%.

4.3 Análise de custos – Gasolina GRID

Considerando como volume de controle o tanque de combustível, com capacidade de 5.000 litros, é possível realizar uma análise de custos, tendo como parâmetro de avaliação o volume evaporado (médio) por hora.

Considerando a temperatura de 30 °C, analisando a figura 8 constata-se uma perda de, aproximadamente, 61 litros de gasolina GRID por hora, isso considerando apenas as emissões por evaporação.

Em valores monetários, tomando a referência o valor médio estimado pela Global Pretol Prices, o litro da gasolina comum no Brasil custa R\$ 3,66 (junho de 2016). Logo a perda, por hora, é de R\$ 223,26, chegando a R\$ 6.697,80 em um mês (considerando trinta dias e uma hora de perda de gasolina GRID). Esses valores serão maiores quanto maior for o tempo de evaporação.

Além do prejuízo financeiro, esses vapores não contidos contaminam o meio ambiente, poluindo fauna e flora, ocasionada sérios danos à natureza e a população em geral (OLIVEIRA, et al.,2008).

Segundo ABNT NBR 13787 (1997) o posto quando perde tais valores mensais está enquadrado na condição de não estanque, ou seja, com vazamentos, podendo ter sua licença de operação suspensa ou cancelada e também sofrer a abertura de passivo ambiental.

5 | CONCLUSÃO

Deste trabalho, conclui-se que:

1. O posto que não adote em suas instalações equipamentos e/ou dispositivos que promovam a minimização ou a redução de emissões fugitivas está lesando o meio ambiente e sendo lesado em suas finanças;
2. O peso total evaporado da gasolina GRID é proporcional ao aumento da temperatura;
3. A taxa de evaporação média da gasolina GRID é proporcional ao aumento da temperatura;

4. A perda de volume médio por hora da gasolina GRID é proporcional ao aumento da temperatura;
5. Em todas as temperaturas estudadas, as perdas por evaporação da gasolina GRID, estão acima do limite de perda permitido pelas normas e leis nacionais. Isto pode gerar uma falsa condição de não estanqueidade, ocasionando sérios transtornos ao empreendedor;
6. Perda de ativo do posto de combustível. A perda diária, por hora, da gasolina GRID, isso levando em consideração apenas a evaporação, para a temperatura de 30 °C é de R\$ 223,26.

6 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e a UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte) pelo suporte financeiro concedido a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- CHOFREH, A. G. et al. **Sustainable enterprise resource planning: imperatives and research directions**. Journal of Cleaner Production, v. 71, p. 139–147, 2014.
- Dias, G. DA M. **Adequação Ambiental**. Ministério Público do Estado do Rio Grande do Norte, v. 1, p. 169, 2012.
- Ferreira, C. R. L.; Silva, D. C.; Lima, E. M. DE. **Diagnóstico Ambiental de um Posto Revendedor de Combustíveis (PRC) na Cidade de Natal/RN**. CONEPETRO, 2015.
- Mindrisz, A. C. **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares, por combustíveis fósseis, no município de Santo André, São Paulo: uma contribuição à gestão ambiental**. p. 254, 2006.
- Katsuhiro Okamoto, Norimichi Watanabe, Yasuaki Hagimoto, Koji Miwa, Hideo Ohtani, **Changes in evaporation rate and vapor pressure of gasoline with progress of evaporation**, Fire Safety Journal, Volume 44, July 2009, p. 756-763. dx.doi.org/10.1016/j.firesaf.2009.03.004.
- Oliveira, V. B. P; Gomes, P. L.; Nascimento, E. A. **Estratégias ambientais em postos de combustíveis: O caso de posto de combustível ecológico**. In: IV Congresso Nacional de Excelência Em Gestão. Responsabilidade Socioambiental das Organizações Brasileiras Niterói, Rio de Janeiro, Brasil. 2009.
- Zhu, L; Chen, J; Liu, Y; Yu, R. G. J. **Experimental analysis of the evaporation process for gasoline**, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Volume 25, November 2012, p. 916-922, dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2012.05.002.
- Petrobras Distribuidora S.A. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ. Gasolina Comum**. Nº FISPQ: BR0089, versão 4, 2015.
- Global Petrol Prices. **Brasil - preços da gasolina: Demonstramos os preços**. Disponível em: <http://pt.globalpetrolprices.com/Brazil/gasoline_prices>. Acesso: 14 jun. 2016.

Associação Brasileira De Normas Técnicas. NBR 13784: **Armazenamento de líquidos inflamáveis**

e combustíveis — Procedimento de controle de estoque dos sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC). Rio de Janeiro, 2013.

Amato, F.; Matoso, F. **Mistura de Etanol na gasolina sobe hoje.** Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/noticia/2015/03/mistura-de-etanol-na-gasolina-sobe-hoje.html>>. Acesso: 28 mar. 2016.

TAXA DE EVAPORAÇÃO DO DIESEL S10 EM TANQUES DE POSTOS DE COMBUSTÍVEIS: UMA AVALIAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Thiago da Silva André

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal - RN

Francisco de Assis Oliveira Fontes

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Mecânica, Natal - RN

Cleiton Rubens Formiga Barbosa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Mecânica, Natal - RN

Cleiton Rubens Formiga Barbosa Júnior

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal – RN

Isaac Péricles Maia de Medeiros

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal – RN

RESUMO: Este artigo mostrará os resultados de análises experimentais que mediram a taxa de evaporação do diesel S10, realizados em seis níveis de temperatura e uma análise de custos das perdas por evaporação, com aplicação em postos de combustíveis. O diesel S10 combustível é conhecido por possuir enxofre em sua composição, elemento prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana. Apresenta, quando submetido a diferentes temperaturas,

variações na sua taxa de evaporação, o que ocasiona liberação de vapor de diesel S10 para a atmosfera, podendo contaminar solos, lençóis freáticos, vegetação entre outros. Em postos de combustíveis, esse vapor de diesel S10 é liberado ao ambiente ou através das linhas de respiro ou no momento do abastecimento de veículos, são as chamadas emissões fugitivas. O presente estudo aponta que, quando um posto não possui os dispositivos de proteção adequados, pode chegar a perder, aproximadamente, por emissões fugitivas, 5 (cinco) litros de diesel S10 por hora, isso para um tanque subterrâneo de 5.000 litros de combustível a uma temperatura de 40°C.

PALAVRAS-CHAVE: Taxa de evaporação, diesel S10, emissões fugitivas, custos.

1 | INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de muitas nações vem sendo dada, cada vez mais, atenção a preocupação ambiental. Antes visto como um fator facilmente descartado, hoje assume a relevância que é devida. É o que se denomina desenvolvimento sustentável.

Em vários setores da economia são observados o desenvolvimento sustentável não como alternativa, mas como obrigação imposta, se não pela consciência, mas pelas leis. E entre

tantos locais que merecem essa prevenção ambiental, os pontos revendedores de combustíveis, por serem potencialmente poluidores do meio ambiente, merecem a devida atenção. [FERREIRA; SILVA; LIMA, 2015].

Em particular o Sistema de Abastecimento Subterrâneo de Combustíveis - SASC - é objeto de estudo desse trabalho. Formado pelas tubulações que ligamos tanques as bombas de abastecimento, os tanques aos outros elementos, será delimitado, para estudo, o tanque de combustível.

Além dos vazamentos possivelmente existentes em tanques de combustíveis, daí a relevância de periódicos testes de estanqueidade [FONTES et al., 2015] os combustíveis armazenados neles podem contaminar o meio ambiente simplesmente por efeitos de evaporação, as chamadas emissões fugitivas.

Quando essas emissões são controladas contribui-se para um desenvolvimento econômico-sustentável do, uma vez que combustível evaporado é combustível não vendido. Some-se a isto as possíveis multas, através dos passivos ambientais, geradas pelas poluição/contaminação do meio ambiente [DIAS et al., 2012].

Este trabalho apresenta o valor das emissões por evaporação (realizadas de modo experimental), gerados pelo diesel S10, em diferentes níveis térmicos, seguido de uma análise de custos das consequências financeiras para o posto revendedor do não controle dessas emissões.

2 | DIESEL S10 PETROBRÁS

Nessa pesquisa, para estudo da taxa de evaporação e, por conseguinte análise de custos das perdas por evaporação, tem-se o diesel S10 como objeto de estudo.

O diesel S10 combustível é um composto orgânico volátil (COV), e como tal, apresenta em sua composição os compostos BTEX, prejudiciais a saúde humana [CLAXTON, 2014]

O combustível diesel S-10 é o diesel com teor de enxofre máximo de 10 mg/kg. Essa recomendação é um atendimento a legislação nacional, o PROCONVE, Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, vinculado ao CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Esse programa instituiu que, no Brasil, veículos fabricados a partir de 2012, teriam que ter de diminuir a quantidade de emissões veiculares. Para isso, as montadoras e distribuidoras de combustíveis tiveram que realizar mudanças tanto no motor, quanto nos combustíveis [JOHNSON, 2009].

A seguir a Tab. 1 apresenta as principais propriedades do Diesel S10.

Diesel S10	
Aspecto (Estado Físico, Forma E Cor)	Líquido límpido.
Odor e limite de odor	Característico.

pH	Não aplicável
Ponto de fusão/ponto de congelamento	-40 - 6 °C
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	150 - 471 °C
Ponto de fulgor	38 °C
Taxa de evaporação	Não disponível.
Inflamabilidade (sólido e gás)	Não aplicável.
Pressão de vapor	0,4 kPa a 40 °C
Densidade de vapor	Não disponível.
Densidade relativa	0,82 – 0,865 a 20°C
Solubilidade	Insolúvel em água
Temperatura de autoignição	225 °C
Temperatura de decomposição	400 °C
Viscosidade	2,5–5,5 cSt a 40 °C
Outras informações	Faixa de destilação: 100 – 400°C a 760 mmHg

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do diesel S10. Fonte: FISPQ

O diesel S10 Petrobras reduz a quantidade de enxofre em sua composição, contribuindo assim para uma menor emissão desse particulado e, por consequente, diminuição da fumaça branca.

Esse combustível apresenta maior número de cetano (48) que seus antecessores, o diesel S1800 e o S500, melhorando a qualidade da ignição.

3 | METODOLOGIA

3.1 Análise Experimental

As análises experimentais foram realizadas utilizando os seguintes equipamentos: balança digital, termômetro de mercúrio, provetas de 25 ml, suportes para fixação das provetas, base para fixação dos suportes e banho termostático.

Primeiramente o conjunto era montado de modo a manter a temperatura do experimento constante. Para isso a proveta era fixada por meios de suportes de modo a permanecer mergulhada (quase que por completa) no banho de água, promovido pelo banho termostático, fazendo assim tinha-se o combustível na temperatura desejada para ensaio.

A temperatura era medida de duas maneiras: Uma pelo termostato digital do banho; a outra, pelo termômetro de mercúrio que era inserido não na proveta que estava sendo medida sua taxa de evaporação, mas sim em outra proveta, colocada também no banho só para avaliação e controle da temperatura. Ambas as provetas possuíam a mesma quantidade de álcool combustível e eram colocadas no mesmo

tempo.

Foram analisados seis diferentes níveis térmicos, a saber: 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, 50 °C e 55 °C. Os ensaios seguiam a seguinte sequência:

- 25 ml de álcool combustível eram colocados na proveta;
- Esse conjunto era pesado na balança digital;
- Em seguida, a proveta com o álcool era colocada no banho termostático até atingir a temperatura desejada;
- Quando atingida a temperatura, era retirado o conjunto e, novamente, pesado. Após a segunda pesagem, já com o combustível na temperatura a ser analisada, era iniciado o tempo do ensaio.

Convém ressaltar que a primeira pesagem era necessária para que fosse calculada a quantidade evaporada durante o aquecimento do combustível até a temperatura de ensaio. Após isto, o valor tomado servia de referência (ponto de partida) para cálculos da taxa de evaporação.

O tempo total de realização de cada ensaio foi de 4 horas, isto para cada nível térmico. A cada meia hora o combustível era pesado e foi procedido assim para que os gráficos da taxa de evaporação mostrassem mais pontos, ou seja, fossem mais detalhados.

3.2 Equações

O valor de referência era o peso inicial, o peso do conjunto proveta mais álcool combustível, valor este obtido após a primeira pesagem, quando o combustível encontrava-se na temperatura desejada.

De posse do valor inicial, a cada meia hora era obtido, por meio de pesagem, os valores do peso evaporado parcial (a_i). O valor de a_i era resultado da subtração com o valor inicial; a_2 era resultado da subtração com na meia hora seguinte e assim as taxas de evaporação parciais a_i) foram alcançadas.

Para o cálculo da taxa de evaporação média ($a_{média}$), em gramas por hora, foi utilizado a Eq. (1):

$$a_{média} = \frac{\sum_1^8 a_i}{4 \text{ horas}} \quad [1]$$

Na equação (1), a_i é dado em gramas. Como o objetivo era expressar a taxa de evaporação por unidade de hora, no denominador aparece o número quatro que é resultado das oito pesagens, realizadas de meia em meia hora.

A porcentagem de volume vaporado (β) foi obtida com a Eq. (2).

$$\beta = \left(\frac{a_{média}}{\delta\alpha - \delta\theta} \right) \times 100\% \quad [2]$$

Onde e é o peso do conjunto proveta mais o álcool combustível (valor de referência) e e_0 é o peso da proveta sem o combustível.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados aos resultados das análises experimentais para o diesel S10 da Petrobras. Para cada nível térmico gráficos foram construídos: o peso total evaporado no decorrer do tempo, a taxa de evaporação média (grama/hora) e o percentual (médio) por hora de volume evaporado em função da temperatura.

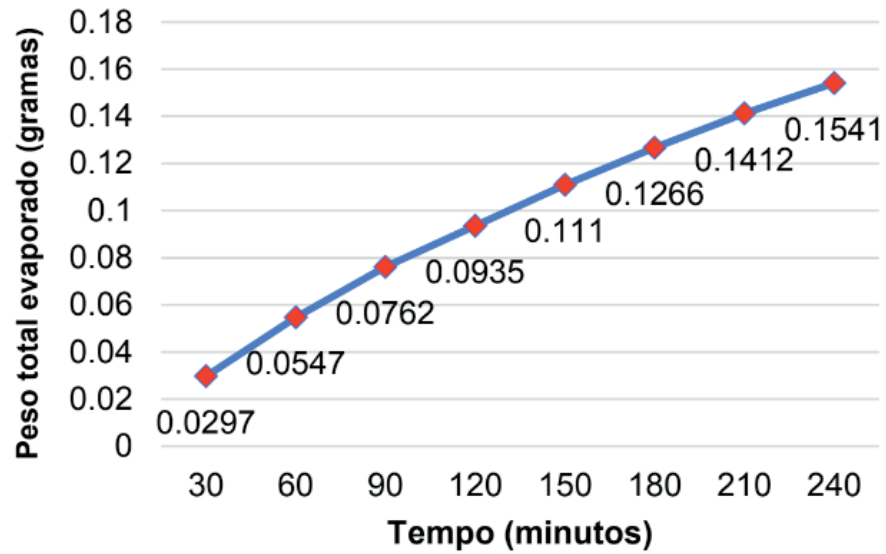


Figura 1. Peso evaporado (grama/hora). Diesel S10 a $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

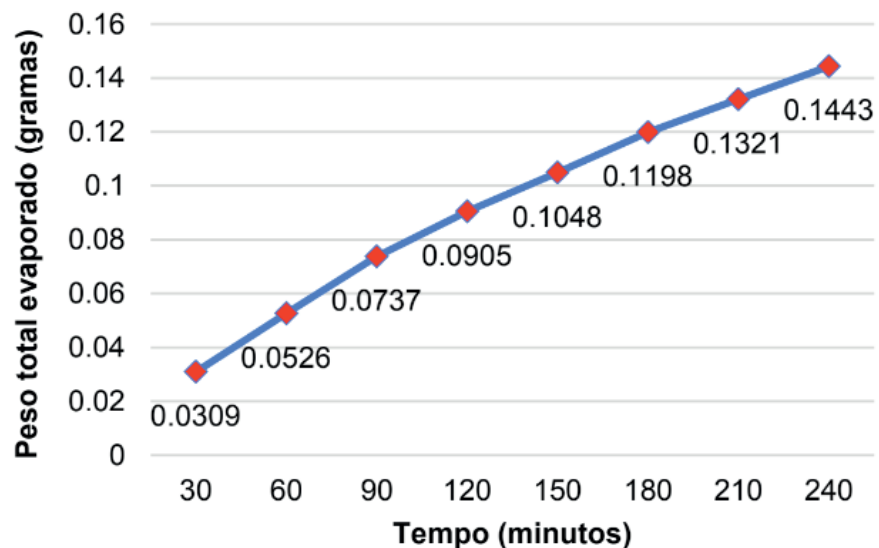


Figura 2. Peso evaporado (grama/hora). Diesel S10 a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

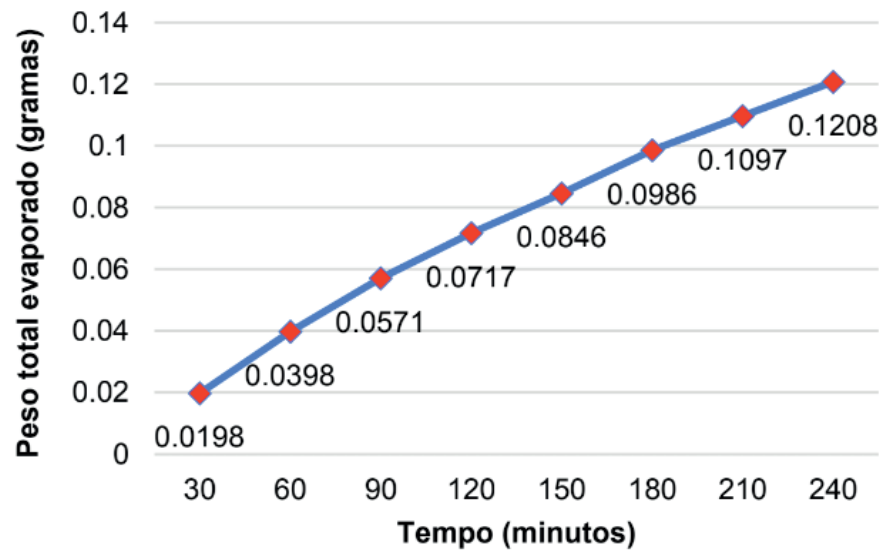


Figura 3. Peso evaporado (grama/hora). Diesel S10 a T = 45 °C.

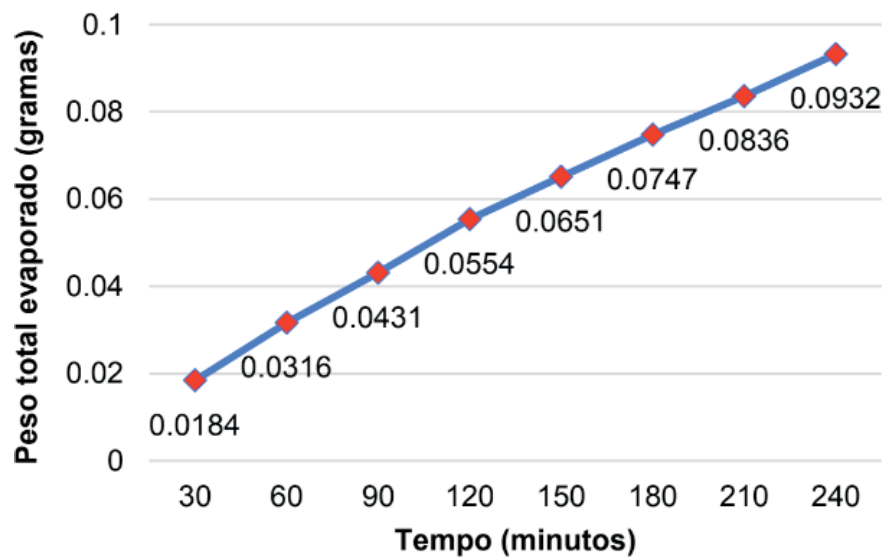


Figura 4. Peso evaporado (grama/hora). Diesel S10 a T = 40 °C.

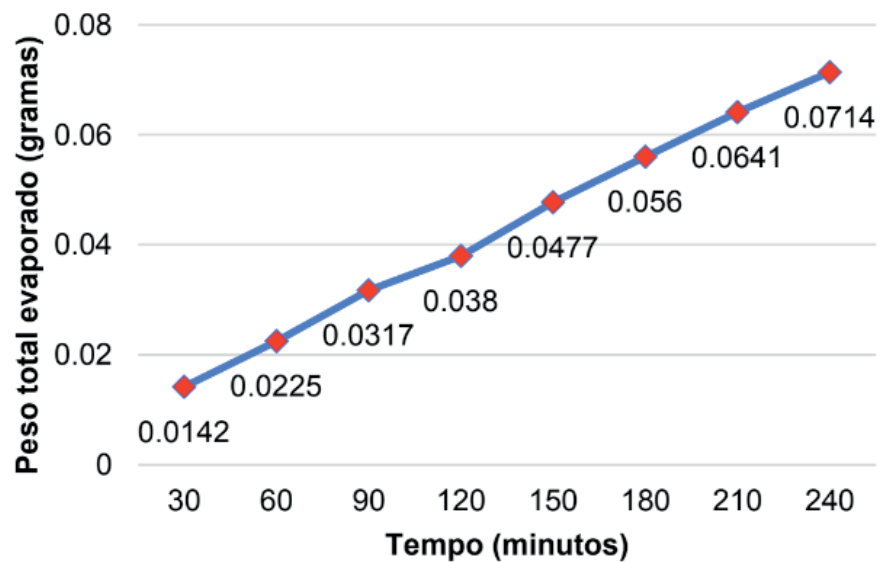


Figura 5. Peso evaporado (grama/hora). Diesel S10 a T = 35 °C.

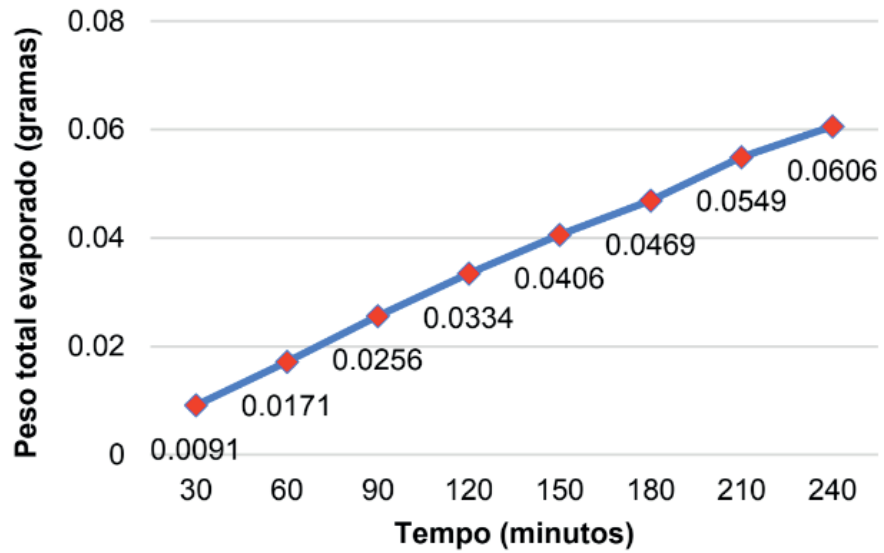


Figura 6. Peso evaporado (grama/hora). Diesel S10 a T = 30 °C.

O peso total evaporado do diesel S10 é diretamente proporcional a temperatura, em todos os níveis térmicos estudados, fato esse facilmente observável nos gráficos acima.

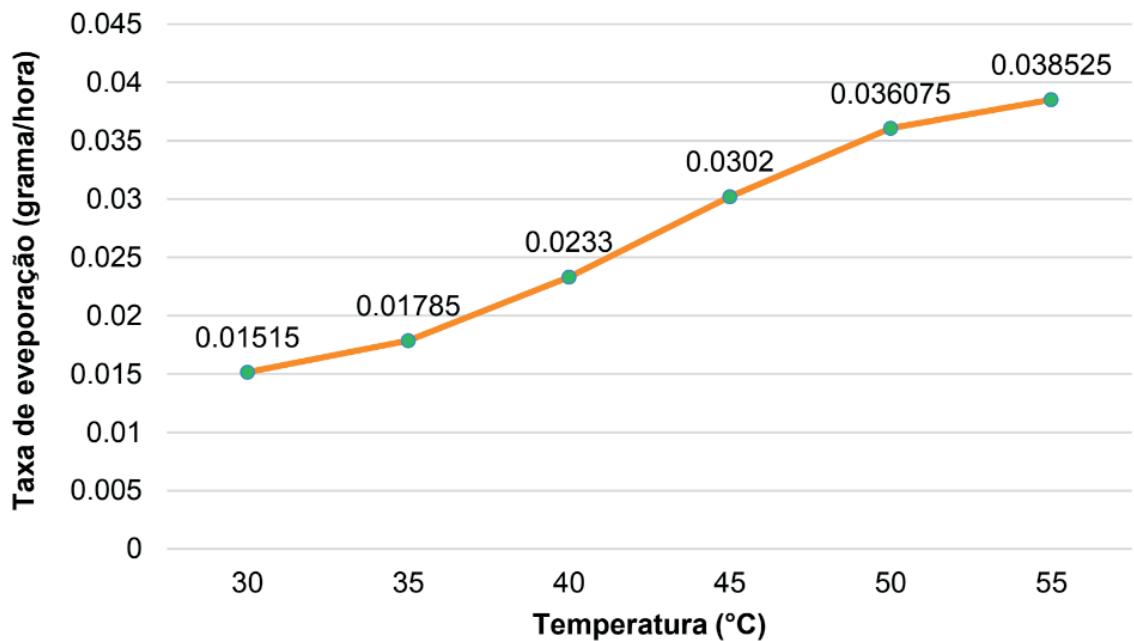


Figura 7. Taxa de evaporação média (grama/hora). Diesel S10.

Do gráfico acima conclui-se que a taxa de evaporação média (grama/hora) aumenta com o aumento da temperatura. Esses valores foram obtidos em ensaios com duração de quatro horas.

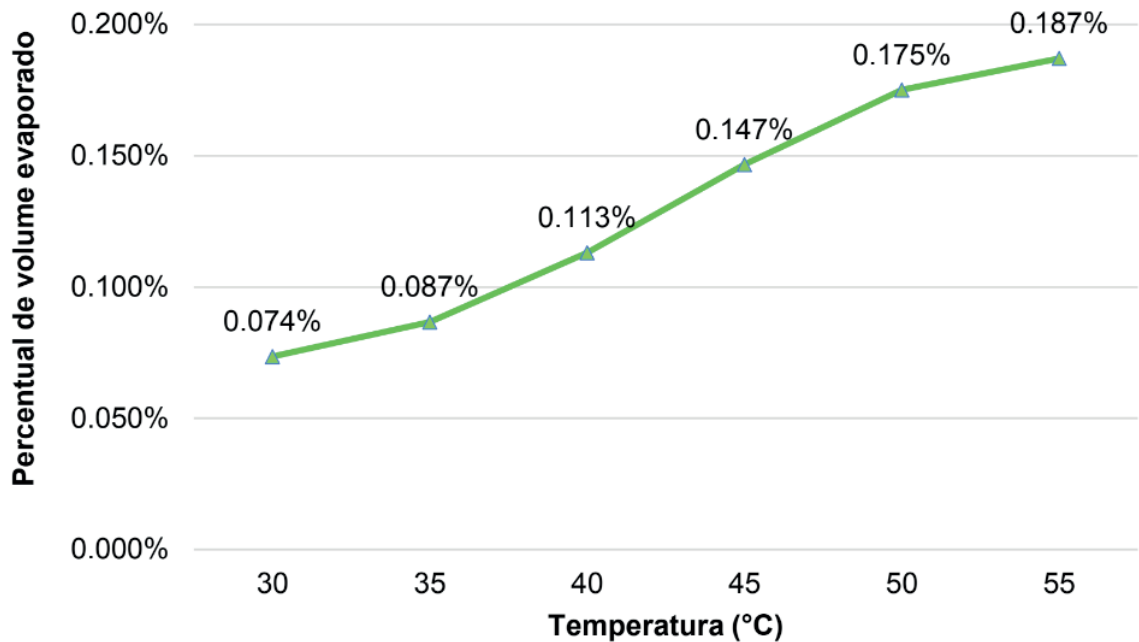


Figura 8. Percentual (médio) por hora de volume evaporado em função da temperatura. Diesel S10.

A figura 8 apresenta que o percentual de volume evaporado é maior com o aumento da temperatura. Quanto maior a temperatura a que está exposto o combustível, maior será o volume evaporado, tendo como referência o volume inicial.

A legislação brasileira, especificamente na ABNT NBR 13787 (1997) - Controle de estoque de sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) – estabelece que as perdas diárias não podem exceder 0,6 % do volume.

Importante destacar que, para todas as temperaturas estudadas do diesel S10, as perdas por evaporação, em um posto que não possua dispositivos que atenuem ou evitem as emissões fugitivas, estão dentro do estabelecido pela norma nacional.

Entretanto convém ressaltar que, mesmo com os valores das perdas estando dentro do permissível, o combustível evaporado contamina o meio ambiente e o posto pode ser autuado por questões de contaminação, o que gera multas graves, podendo levar ao fechamento do posto revendedor.

4.3 Análise de custos – Diesel S10

É conveniente realizar uma análise de custos das perdas por evaporação. Essa avaliação foi aplicada em um tanque de combustível - volume de controle -subterrâneo, com capacidade de 5.000 litros, local onde é armazenado o diesel combustível.

Além das já citadas, outras variáveis foram selecionadas para aplicação da análise termoeconômica, são elas: temperatura de 35 °C e o preço de revenda médio nacional do diesel S10, R\$ 3,161, referenciado Sistema de levantamento de Preços – SLP pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

As perdas por evaporação, para postos de combustíveis que não possuem equipamentos e dispositivos de proteção contra evaporação, para o caso em destaque

é de aproximadamente 4,35 litros de diesel S10 por hora. Em valores monetários, R\$13,75 por hora.

O valor máximo obtido como percentual médio evaporado foi de 0,187 % do volume inicial, o que, de acordo com a NBR 13787, o sistema de abastecimento subterrâneo de combustível - SASC - subterrâneo de está enquadrado com estanque, ou seja, não apresenta vazamentos em suas instalações.

Apesar de parecer confortável essa informação, o fato é que o posto está perdendo ativo, o diesel S10, some-se a isto o fato de estar contribuindo para degradação do meio ambiente.

5 | CONCLUSÃO

Do presente estudo, conclui-se que:

1. Esse estudo vem reforçar a importância de adotar medidas mitigadoras contra as perdas por evaporação de combustíveis;
2. O peso total evaporado do diesel S10 é proporcional ao aumento da temperatura;
3. A taxa de evaporação média do diesel S10 é proporcional ao aumento da temperatura;
4. A perda de volume médio por hora do diesel S10 é proporcional ao aumento da temperatura;
5. Em todas as temperaturas estudadas, as perdas por evaporação do diesel S10, estão abaixo do limite de perda permitido pela legislação nacional.
6. Prejuízos financeiros são observados quando o proprietário do posto revendedor não controla ou elimina essas perdas evaporativas. Por exemplo, para o diesel S10, exposta a um temperatura de 35 °C, a perda por hora de combustível evaporado é de, aproximadamente, R\$ 13,75.
7. Mesmo com valores de perdas evaporativas toleráveis, o meio ambiente, em um posto de combustível que não possuía dispositivos de proteção ambiental, está sendo poluído, e as consequências dessa contaminação são incalculáveis.

6 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e a UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte) pelo suporte financeiro concedido a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. **Síntese dos preços praticados no Brasil**. Disponível em <http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Mensal_Combustiveis.asp>.

Acesso: 26 ago. 2016.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13784: **Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Procedimento de controle de estoque dos sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC)**. Rio de Janeiro, 2013.

Claxton, L. D. **The history, genotoxicity, and carcinogenicity of carbon-based fuels and their emissions. Part 3: Diesel and gasoline**. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, v. 763, p. 30–85, set. 2014.

Dias, G. DA M. **Adequação Ambiental**. Ministério Público do Estado do Rio Grande do Norte, v. 1, p. 169, 2012.

Ferreira, C. R. L.; Silva, D. C.; Lima, E. M. **Diagnóstico Ambiental de um Posto Revendedor de Combustíveis (PRC) na Cidade de Natal/RN**. CONEPETRO, 2015.

Fontes, F.A.O , Guerra, A.R.O. , Queiroz, W. F., Fontes, L. A.O. , Mendes, J. U. L, André, T. S. , Medeiros, I. P. M. , Barbosa, C. R. F. **Análise da Perda de Vácuo em Testes de Estanqueidade de Posto de Combustível: NBR-13784 (revisão 2014)**. VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica, v. 1, p. 9, 2015.

Johnson, T. V. (2009). **Review of diesel emissions and control**. International Journal of Engine Research, 10(5), 275–285.

Oliveira, V. B. P. D. L. G. A. D. N. **Estratégias ambientais em postos de combustíveis: O caso de Posto de combustível ecológico**. IV Congresso Nacional de Excelência em Gestão. Anais...2008

Petrobras Distribuidora S.A. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ. Diesel S10 Combustível**. Nº FISPQ: BR0119, versão 6, 2015.

ANALISE DA CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

João Evangelista Neto

Universidade do Estado de Amazonas
Manaus – AM

Edry Antonio Garcia Cisneros

Universidade do Estado de Amazonas
Manaus – AM

José Costa de Macêdo Neto

Universidade do Estado de Amazonas
Manaus – AM

Eduardo Rafael Barreda del Campo

Universidade do Estado de Amazonas
Manaus – AM

Weberson Santos Ferreira

Universidade Federal do Amazonas
Manaus – AM

Ricardo Wilson Aguiar da Cruz

Universidade do Estado de Amazonas
Manaus – AM

RESUMO: Os postos revendedores de combustíveis representam uma das maiores fontes de impactos ao meio ambiente, caracterizada por vazamentos de derivados de petróleo e bicombustíveis no solo onde estão alojados os respectivos tanques dos sistemas de abastecimento de combustíveis. A contaminação de águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis é uma preocupação crescente no Brasil e mais antiga nos Estados

Unidos e Europa. As indústrias de petróleo lidam diariamente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refino, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados. No Brasil existem aproximadamente 35 mil postos de combustíveis, sendo que a maioria foi construída na década de 70, com uma média de vida útil de 25 anos para tanques subterrâneos, supõe-se que eles já estejam comprometidos. No ano de 2007 o consumo de álcool, gasolina e diesel foi de 9, 24 e 41 milhões de m³, respectivamente, sendo que os postos respondem por 63% das áreas contaminadas em São Paulo. Neste trabalho é realizada uma análise da contaminação pelos postos de combustíveis na cidade de São Paulo.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação, meio ambiente, postos, combustíveis.

ABSTRACT: The fuel retailers represent one of the main sources of environmental impacts, characterized by leakage of oil products and biofuels in the soil where the fuel tanks are housed. Contamination of groundwater by leaks at gas stations is a growing concern in Brazil and the oldest in the United States and Europe. The oil industry deals with daily with problems arising from spills, spills and accidents during the exploration, refining, transportation and storage operations of oil and its derivatives. In

Brazil, there are approximately 35 thousand fuel stations, most of which were built in the 1970s, with an average life of 25 years for underground tanks, which are assumed to be already compromised. In 2007, consumption of alcohol, gasoline and diesel was 9, 24 and 41 million m³, respectively, and the stations account for 63% of the contaminated areas in São Paulo. In this work an analysis of the contamination by the fuel stations in the.

KEYWORDS: Contamination, environment, stations, fuels

1 | INTRODUÇÃO

Os postos revendedores de combustíveis representam uma das maiores fontes de impactos ao meio ambiente, caracterizada por vazamentos de derivados de petróleo e bicombustíveis no solo onde estão alojados os respectivos tanques dos Sistemas de Abastecimento de Combustíveis (SAC's) (LOUREIRO et al., 2002).

Vazamentos em postos de combustíveis provocam grandes problemas ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito à contaminação de águas subterrâneas (PROMMER; BARRY; DAVIS, 1999). Em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA; LEAL, 2004).

A contaminação de águas subterrâneas por hidrocarbonetos, provenientes de postos de abastecimento de combustível, tem sido objeto de crescente preocupação dos organismos ambientais de todo o mundo (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997). O composto Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), presentes nesses combustíveis, são altamente tóxicos à saúde humana e podem inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados e, conseqüentemente, os corpos de água utilizados, principalmente para o consumo humano. Além disso, o BTEX apresenta características de toxicidade para a vida aquática, pela contaminação direta da camada superficial do solo, e percolamento do lençol freático. Outro dado relevante sobre esse produto é que ele é altamente inflamável e seus vapores e fumos de combustão também provocam contaminação do ar.

A contaminação de águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis é uma preocupação crescente no Brasil e mais antiga nos Estados Unidos e Europa (SUGIMOTO 2004).

As indústrias de petróleo lidam diariamente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refino, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (CORSEUI; MARINS, 1997). No Brasil existem aproximadamente 35 mil postos de combustíveis, conforme o Anuário Estatístico (2007), sendo que a maioria foi construída na década de 70. Com uma média de vida útil de 25 anos para tanques subterrâneos, supõe-se que eles já

estejam comprometidos. No ano de 2007 o consumo de álcool, gasolina e diesel foi de 9, 24 e 41 milhões de m³, respectivamente ANP (2008). De acordo com a CETESB, os postos respondem por 63% das áreas contaminadas em São Paulo (SUGIMOTO, 2004).

Este trabalho tem como objetivo geral o estabelecimento de uma análise da contaminação pelos postos de gasolina na cidade de São Paulo.

instruções não serão enviados ao Conselho Editorial. Os coordenadores das Grandes Áreas, serão os organizadores de cada obra. Entre uma sessão e outra, deixe duas linhas, e entre a sessão e o texto deixe uma linha. Use este texto como modelo.

2 | METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida para o desenvolvimento do trabalho esteve baseada na coleta de informação diversas das fontes como as bases de dados Scielo, Lilacs, Bireme e DeCS e outras documentações como leis, regulamentos e disposições próprias da área de pesquisa.

Foi utilizado o método de análise e sínteses da informação disponível, assim como o método de indução - dedução da informação para o estabelecimento da sistematicidade nos critérios de sustentabilidade que devem conter os postos de combustíveis sustentáveis.

Para obter as informações referentes aos tipos de contaminantes, tipos de remediação, fontes de contaminação, em postos de combustíveis foi realizada ampla pesquisa em bases de dados renomadas e no site da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) foram coletados vários dados relevantes, entre eles o Relatório Annual de Áreas Contaminadas (2012) e outras publicações de referência sobre o tema.

No caso da documentação legislativa e regulamentadora podem se relacionar:

A Lei nº. 7.804, de 18/07/89, as Resoluções 273 e 237 da CONAMA, a Lei Federal 9.605/98, regulamentada pelo Decreto 3.179/99, a Norma ABNT NBR no 13.786:2005 a Norma ABNT NBR nº. 13.212:2007, a Lei nº. 9.605, que caracteriza e define as sanções penais e administrativas aplicáveis aos responsáveis, diretos e/ou indiretos, por crimes ambientais de toda natureza entre outras.

Os postos revendedores de combustíveis representam uma das maiores fontes de impactos ao meio ambiente, caracterizada por vazamentos de derivados de petróleo e bicomcombustíveis no solo onde estão alojados os respectivos tanques dos Sistemas de Abastecimento de Combustíveis (SAC's) (LOUREIRO et al, 2002).

A Lei nº. 7.804, de 18/07/89 determinou ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente – IBAMA a atribuição de homologar o licenciamento nos casos que venham a ser determinados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA e conceder

licença para atividades, cujos impactos passam a ser considerados de âmbito nacional ou regional.

A referida lei também conservou os preceitos modernos de descentralização do controle e da proteção do meio ambiente, determinando:

- A obrigatoriedade do licenciamento prévio;
- A submissão à fiscalização e ao controle ambiental de pessoas jurídicas, de direito público ou privado;
- O condicionamento de financiamentos e incentivos governamentais ao prévio financiamento dos projetos;
- A descentralização administrativa para implementar o licenciamento;
- A adoção de princípios democráticos de divulgação, de publicidade e de informação dos pedidos de licença, sua renovação e respectiva concessão;
- A adoção de um amplo conceito de poluição, relacionado à degradação de qualquer dos fatores ambientais dos meios físicos, bióticos e antrópicos;
- A inclusão, nos objetivos do Programa Nacional de Meio Ambiente – PNAMA da imposição ao poluidor ou predador da obrigação de recuperar e indenizar por danos causados a terceiros

A resolução CONAMA n.º. 237, de 2000 alteraram, em vários pontos, o sistema de licenciamento ambiental vigente, segundo o que consta nos itens abaixo:

- Define a distribuição de competência para licenciar entre o IBAMA, os órgãos estaduais e os órgãos municipais do meio ambiente;
- Esta distribuição de competências tem sido motivo de discussão quanto à constitucionalidade da CONAMA, no que diz respeito à legalidade proposta pela Resolução n.º. 237/97, por não ter força de lei, o que causa a quebra de hierarquia das leis.
- Limitou a competência dos órgãos estaduais de meio ambiente às atividades localizadas, cujos impactos ambientais alcancem mais de um município;
- Criação de unidades de conservação de domínio estadual;
- Proteção de florestas e demais formas de vegetação natural de preservação permanente;
- Compete aos Municípios o licenciamento da maior parte das atividades, incluindo todas aquelas cujos impactos são localizados e as que forem delegadas pelo Estado (apesar da falta de estrutura e capacitação técnica);

Diz-se que a descentralização dessas licenças vai evitar:

- A sobreposição de competências;
- A otimização do uso dos recursos públicos;

- Aumentará a eficácia do controle ambiental;
- Simplificará o processo de licenciamento ambiental;
- Consolidará e favorecerá a cooperação técnica entre os órgãos municipais e estaduais do Meio Ambiente;
- Realizará o licenciamento em um único nível, evitando problemas nos Estados que possuem leis específicas para o licenciamento e a avaliação de impactos ambientais (que é também o caso do Estado do Amazonas).
- A validade das licenças varia de acordo com as normas vigentes no Estado em que se localiza o tipo de empreendimento e a situação ambiental da área, obedecendo aos limites máximos e mínimos estabelecidos:
 - LP (Licença de Prévia), prazo mínimo: o estabelecido pelo cronograma do projeto apresentado; prazo máximo: não superior a 5 anos.
 - LI (Licença de Instalação), prazo mínimo: de acordo com cronograma de instalação da atividade; prazo máximo: não superior a 6 anos.
 - LO (Licença de Operação), prazo mínimo: 4 anos; prazo máximo: 10 anos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo de Caso: São Paulo

Em maio de 2002, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) divulgou, pela primeira vez, a lista de áreas contaminadas, registrando a existência de 255 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. O registro dessas áreas vem sendo constantemente atualizado e após 6 atualizações (outubro de 2003, novembro de 2004, maio de 2005, novembro de 2005, maio de 2006, novembro de 2006), o número de áreas contaminadas totalizou, em novembro de 2006, 1.822 áreas. Na Tabela 1 é apresentado de forma clara essa realidade drástica.

Região	Atividade				Acidentes	Total
/Atividade	Comercial	Industrial	Resíduos	Postos de combustível	desconhecidos	
São Paulo	28	56	22	486	2	594
RMSP - outros	14	76	11	273	4	378
Interior	49	93	22	432	12	608
Litoral	13	31	11	78	2	135
Vale do Paraíba	1	23	0	83	0	107
Total	105	279	66	1.352	20	1.822

Tabela 1 - Áreas contaminadas no Estado de São Paulo - Novembro de 2006.

Para a distribuição das áreas contaminadas foram consideradas as seguintes regiões:

- São Paulo: capital do Estado;
- Região Metropolitana de São Paulo – RMSP; outros: 38 municípios região Metropolitana de São Paulo, excluindo-se a capital;
- Litoral: municípios do Litoral Sul, Baixada Santista, Litoral Norte e Vale do Ribeira;
- Vale do Paraíba: municípios do Vale Paraíba e da Mantiqueira;

Interior: Os municípios não relacionados anteriormente. É extremamente elevado o número de áreas contaminadas por postos de combustíveis, como pode ser observado o destaque na lista de áreas contaminadas no estado de São Paulo, de novembro de 2006, com 1.352 registros (74% do total), seguidos das atividades industriais com 279 que representam 15% desse total; das atividades comerciais com 105 registros (6%), das instalações para destinação de resíduos com 66 (4%), e dos casos de acidentes e fonte de contaminação de origem desconhecida, com 20 registros (1%) (CETESB, 2006).

O aumento constante do número de áreas contaminadas vem ocorrendo, devido à má qualidade dos sistemas dos PRC's, principalmente os antigos, a ação rotineira de fiscalização e licenciamento vem detectando os problemas com mais eficiência não apenas nos postos de combustíveis, como também nas indústrias, comércio. Nos casos em que são evidenciadas irregularidades, é recomendado o tratamento e disposição de resíduos. No caso de acidentes, os infratores são identificados como responsáveis, notificados, multados, e obrigados a reparar os danos ambientais, dentro de um prazo estabelecido para cada caso.

A contribuição de 73% do número total de áreas contaminadas, registradas atribuídas aos postos de combustíveis, é resultado do desenvolvimento do programa de licenciamento que se iniciou em 2001, com a publicação da Resolução CONAMA nº 273 de 2000. No atendimento à Resolução, o órgão ambiental conta com o apoio e sugestões da Câmara Ambiental do Comércio de Derivados de Petróleo, que é um fórum que congrega técnicos da CETESB e representantes do setor de combustíveis, da indústria de equipamentos e das empresas de consultoria ambiental. A CETESB desenvolveu e vem conduzindo este programa, que dentre outras ações, exige a realização de investigação confirmatória, com o objetivo de verificar a situação ambiental do empreendimento a ser licenciado, bem como a realização da troca dos equipamentos com mais de 15 anos de operação. Esse programa prevê, para até 2007, a convocação ao licenciamento de toda a rede de cerca de 9.000 postos de todo o Estado. Até o momento, já foram convocados 6.000 postos, o que demonstra a amplitude do programa e esforço da CETESB no enquadramento da atividade ao licenciamento ambiental. A contaminação por combustíveis ocorre, principalmente, por

falta de cuidados nos postos de abastecimento, geralmente devido aos defeitos na estrutura do tanque e na hora do abastecimento e descarregamento do combustível (LOUREIRO, 2002). Esses produtos são muito prejudiciais, tanto para a saúde humana quanto para a fauna e a flora, gerando riscos físicos, químicos e ambientais.

Para que este problema seja evitado, é necessário que os postos revendedores de combustível tomem certos cuidados. Dentre eles, podem-se citar cuidados na estrutura dos tanques de armazenamento, no tipo de piso nas áreas de abastecimento e descarregamento, na manutenção das bombas e na movimentação do estoque de combustíveis, para evitar vazamentos. É também necessário que sejam realizadas medições periódicas de gases e vapores em amostragens do solo e da água subterrânea.

Os PRC's são considerados potencialmente poluidores, principalmente por suas instalações geralmente estarem envoltas a muitos empreendimentos comerciais, residenciais e parafernália, tais como, tubulações, válvulas e tanques de armazenamento subterrâneo de combustíveis que ficam em contato direto com o solo, principalmente os tanques antigos, não jaquetados, por não terem um tratamento anticorrosivo eficaz. Na ocorrência de qualquer vazamento, o solo e o lençol freático podem vir a ser afetados e ficarem seriamente contaminados. Por isso, a legislação para o uso deste equipamento, bem como as exigências relativas à sua fabricação, é bastante rigorosa, segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas, nesse caso a norma ABNT NBR nº. 13.312: 2007 que é específica para esse produto.

A norma ABNT NBR nº. 13.786:2005 estabelecem os critérios de classificação dos postos de serviço. Neste estudo, todos os postos revendedores de combustíveis serão considerados como pertencentes à classe 3. Para esta classe, a legislação vigente, determina que todos os tanques enterrados tenham parede dupla e um equipamento de monitoramento intersticial, sendo também necessário instalar um dispositivo antitransbordante. Em resumo, essa resolução determina a aplicação da Norma ABNT NBR nº. 13.786: 2005, que determina os equipamentos mínimos a serem instalados nos postos.

Os tanques, denominados jaquetados, devem ser fabricados de acordo com a Norma ABNT NBR nº. 13.212:2007, e terem passado por todos os testes de resistência e desgaste, previstos pela referida norma. Conforme a Resolução nº. 237 de 2000 da CONAMA, os órgãos estaduais e municipais de controle ambiental são responsáveis pela fiscalização, pelo fornecimento de licenças de operação para estabelecimentos, e podem fazer exigências mais rigorosas para os PRC's de acordo com a classificação dos mesmos. Isto significa que os tanques de todos os novos postos instalados devem ser fabricados de acordo com as Normas da ABNT, a saber: NBR nº. 13.785 ou NBR nº. 13.212: 2007, conforme o caso. Os postos que já estão em operação, mas possuem tanques fora desta especificação, têm de promover as reformas necessárias dentro de um prazo determinado pelo órgão estadual competente.

A resolução do CONAMA no. 237 de 2000 aplicam-se a qualquer tipo de

estabelecimento possuidor de tanques enterrados: postos revendedores, postos de abastecimento, Terminais de Revenda Retalhistas (TRRs) empresas de ônibus e transportadoras, entre outras. As multas por contaminação ambiental são bastante elevadas, e os custos para correção de eventuais passivos ambientais são altíssimos, o que muitas vezes acaba inviabilizando a continuidade de operação do posto. Por isso, é imprescindível que os revendedores (tanto os independentes, que são proprietários dos equipamentos quanto os que mantêm contratos com uma companhia) tenham certeza sobre as características do tanque que está instalado em seu posto.

Para garantir que os equipamentos fornecidos estejam em conformidade com as normas vigentes de fabricação, a CONAMA determinou, também, a necessidade de certificação.

No dia 13 de fevereiro de 1998 foi publicada, no Diário Oficial da União, a Lei nº. 9.605, que caracteriza e define as sanções penais e administrativas aplicáveis aos responsáveis, diretos e/ou indiretos, por crimes ambientais de toda natureza. Esta lei foi considerada como um grande avanço, em termos de legislação ambiental no Brasil, pois abrange os crimes contra a fauna, a flora, o ordenamento urbano e o patrimônio cultural, a poluição em quase todas as suas expressões, a disseminação de doenças ou pragas, entre outros aspectos. Ela não restringe a culpa ao executor do crime nem à pessoa física exclusivamente. Ao caracterizar a infração, a responsabilidade, assim como as penas e multas, pode envolver pessoas físicas e jurídicas de vários níveis, bem como membros do órgão responsável pela administração ambiental, sempre que for comprovada a co-responsabilidade. Além disso, as pessoas jurídicas serão responsabilizadas administrativas, civil e penalmente, nos casos em que a infração for cometida por decisão de seu representante legal ou contratual, no interesse ou benefício de sua entidade.

Embora os valores das multas aplicáveis a cada caso, bem como o detalhamento das sanções devam ser estipulados em regulamentação própria, a lei já adianta algumas regras. Por exemplo, as infrações administrativas poderão gerar multas de até 50 milhões. Quanto às penas gerais previstas, estas incluem prisão e restrição de direitos, que implicam na prestação de serviços à comunidade, interdição temporária de direitos, suspensão total ou parcial das atividades, prestação pecuniária e recolhimento domiciliar. Quando trata especificamente da pessoa jurídica, a lei prevê, inclusive, de modo cumulativo: as penas de multa, prestação de serviços à comunidade e restrição de direitos. Nesse último caso, há suspensão total ou parcial de atividades, interdição temporária de estabelecimento, obra ou atividade, proibição de contratos com o Poder Público ou de dele obter qualquer tipo de benefícios por um prazo de até 10 anos.

No que diz respeito à prestação de serviços à comunidade, tal punição consiste em custeio de programas e de projetos ambientais, execução de obras de recuperação em áreas degradadas, manutenção de espaços públicos e contribuições a entidades ambientais ou culturais públicas. A Lei federal nº. 9.605 de 13/02/1998 é soberana, quando inexistente legislação estadual ou municipal ambiental para reger o tema, ou ainda

no tocante a aspectos em que estas instâncias são omissas ou mais brandas. Por outro lado, os postos de serviços, por sua atividade específica de revenda de combustíveis, estão sujeitos à disciplina e fiscalização do Ministério das Minas e Energia (MME), na figura da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A referida lei deverá ser aplicada somente ao segmento dos PRC's, bem como a outros grupos relacionados com o setor do petróleo, se houver poluição ambiental por ato ou omissão dolosa (quando for assumido o risco pelo resultado), ou culposa (em qualquer de suas modalidades: negligência, imprudência e imperícia).

Assim, as normas ditadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), como a exigência da aprovação de estudos e relatórios de impacto ambiental para a concessão de licença de funcionamento e de pagamento de taxas, como a de atividades potencialmente poluidora, não são aplicáveis ao segmento, por interferirem com a regulamentação específica do exercício da atividade, que é da competência exclusiva da ANP.

4 | CONCLUSÕES

Com base no exposto, podemos concluir que a crescente perda de qualidade da água e contaminação de solo, devido à ação antrópica intensificada nas últimas décadas, pode inviabilizar a utilização futura desses recursos naturais, se o poder público for omissivo. O número elevado de postos de combustíveis e a idade avançada de grande parte dos tanques de armazenamento de combustíveis, justificam a preocupação quanto à poluição ambiental causadas por postos de revenda de combustíveis. Embora, atualmente existam técnicas avançadas de remediação de ambientes contaminados, a prevenção ainda é a melhor forma de conservação destes recursos. Faz-se necessário uma atuação efetiva do Poder Público por meio de legislações mais restritivas no que tange ao licenciamento, monitoramento e fiscalização de postos e sistemas de armazenamento de combustíveis.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazona (FAPEAM), Universidade do Estado do Amazonas (UEA) e a Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pela geração dos resultados e pelo fomento às atividades de pesquisa e desenvolvimento. Ao submeter o trabalho, os autores tornam-se responsáveis por todo o conteúdo da obra.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. **A evolução da gestão dos recursos hídricos no Brasil**. Edição Comemorativa do Dia Mundial das Águas. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2002.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. **Fiscalização**. Brasília: ANP, data, 16/04/2009. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/fiscalizacao/fiscaliza_sp.pdf> Acesso em: 17/04/2009.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. Agência Nacional de Petróleo. **Portaria no 116, de 5 de julho de 2000**. Brasília: ANP. Disponível em: http://www.mj.gov.br/dpdc/servicos/legislacao/pdf/portaria%20n116_anp.pdf Acesso em: 10/03/2008.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. **Anuário estatístico, 2006**. Brasília: ANP, 2006. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/conheca/anuario2006.asp>>. Acesso em: 10/09/2008.
- ALMEIDA, Josimar Ribeiro et al. **Perícia ambiental judicial e securitária: impacto, dano e passivo ambiental**. Rio de Janeiro: Thex, 2006.
- ALMEIDA, Josimar Ribeiro et al. **Política e planejamento ambiental**. 3a. ed. revista e atualizada. Rio de Janeiro: thex, 2006.
- ALONSO, R. Áreas contaminadas crescem na região. Folha de São Paulo, 05 de abril de 2009. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/fsp/riberao/ri1512200802.htm>> Acesso em: 17/04/2009.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API. **BTEX**: 1993. Disponível em: <<http://api-ec.api.org/frontpage.cfm>>. Acesso em: 10/08/ 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Posto de serviço: armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis – Posto revendedor veicular (serviço) – Construção de tanque atmosférico subterrâneo em aço carbono**: NBR 13.312: 2007. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Posto de serviço: manuseio e instalação de tanque subterrâneo de combustíveis**: NBR 13.781: 2001. Rio de Janeiro: ABNT, 2001 a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Posto de serviço: manuseio e instalação de tanque subterrâneo de combustíveis** – NBR 13.781:2001. Rio de Janeiro: ABNT, 2001 d.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Posto de serviço: seleção de equipamentos e sistemas para instalações subterrâneas de combustíveis**: NBR 13.786:2005. Rio de Janeiro: ABNT, 2001 b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Posto de serviço: tubulação não-metálica**: NBR 14.722:2001. Rio de Janeiro: ABNT, 2001 c.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Posto de serviço: tubulação não-metálica** – NBR 14.722:2001. Rio de Janeiro: ABNT, 2001 e.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Anuário Estatístico 2007**. Seção 3 – Comercialização. Em: http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2007.asp. Consultado em: 14 de abril de 2008.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Dados Estatísticos. Venda de Combustíveis**. Em: http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp. Consultado em: 14 de abril de 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 273**. Publicada em 29 de novembro de 2000. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 518. Capítulo IV. Tabela 3 – **Padrão de potabilidade de substâncias químicas que representam riscos à saúde**. Publicada em 25 de março de 2004.

BRITO, F.V. *et al.* **Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil**. 2005. 6 p.

CETESB. Projeto CETESB – GTZ. 6530 – **Lista Holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea** – Valores STI, julho de 1999.

CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.M. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave?** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

COUTINHO, R.C.; GOMES, C.C. **Técnicas para remediação de aquíferos contaminados por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis**. SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 17. 2007.

EGLE, T. **Área limpa: com técnicas corretas de remediação e rigoroso processo de aprovação, áreas contaminadas no passado podem receber empreendimentos**. *Téchne*, v. 159, 2010.

FATORELI L. **Proposta de avaliação de risco ecológico para contaminações de petróleo e derivados**: estudo de caso, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FAVERA, C.H. **Sites contaminados por hidrocarbonetos**: principais técnicas de remediação e exemplo de aplicação. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

FREIRE, R.S. *et al.* **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. *Química Nova*, v. 23, n. 4, 2000.

PROMMER, H.; BARRY, D.A.; DAVIS, G.B. **A one-dimensional reactive multi- component transport model for biodegradation of petroleum hydrocarbons**. *Env. Modelling Softw.*, v. 14, p. 213-223, 1999.

SÃO PAULO (ESTADO). Assembleia Legislativa. **Lei Nº 13.577, de 08 de julho de 2009**. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2009/lei-13577-08.07.2009.html>>. Acesso em: 03 set. 2013.

SÃO PAULO (ESTADO). **Companhia Ambiental (CETESB)**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 15 maio 2013.

SILVA, M.A. **Sistema de Classificação Fuzzy para Áreas Contaminadas**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SUGIMOTO, L. **Sensores detectam e monitoram contaminação de águas subterrâneas**. *Jornal da Unicamp*, 22 a 28 de novembro de 2004.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E.S. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

ANÁLISE DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA GASOLINA E ÓLEO DIESEL COMERCIALIZADOS EM AREIA BRANCA/RN, CONFORME ESPECIFICAÇÕES DA ANP

Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro
de Engenharias
Mossoró – RN

João Luiz Porfirio da Silva

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro
de Engenharias
Mossoró – RN

Ana Catarina Fernandes Coriolano

Universidade Potiguar – Laureate International
Universities
Natal – RN

Jardel Dantas da Cunha

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Centro
de Engenharias
Mossoró – RN

Antonio Souza de Araujo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

RESUMO: Os combustíveis de origem fóssil são considerados indispensáveis na sociedade, e atualmente são alvos de constante discursões tanto em relação às suas características de qualidade, quanto a valores de venda. A gasolina e o óleo diesel são os principais combustíveis automotivos utilizados no Brasil, com isso o controle de qualidade de ambos se faz necessário, visando impedir

práticas de adulteração que acarretem prejuízo ao consumidor final e aumento nas emissões de poluentes. No Brasil, a ANP é a agência responsável para especificar a qualidade dos combustíveis, que é verificada através de um conjunto de normas da ABNT e ASTM, em concordância com a legislação vigente. Este trabalho teve como objetivo principal analisar propriedades físico-químicas da gasolina tipo C e do óleo diesel tipo B comercializados na cidade de Areia Branca/RN. As amostras foram coletadas no mês de junho/2018 nos três postos da cidade, diretamente das bombas. A gasolina foi submetida aos ensaios de cor, aspecto, massa específica e teor alcoólico, enquanto que para o diesel, foram realizados ensaios de cor, aspecto, massa específica e ponto de fulgor. Os resultados foram comparados com os valores especificados nos regulamentos técnicos em vigor atualmente para os dois tipos de combustíveis. As amostras apresentaram resultados em conformidade com a legislação atual para as características avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Gasolina, Óleo Diesel, Especificações ANP.

ABSTRACT: Fossil fuels are considered indispensable in the society, and currently they are the targets of constant discourse both in terms of their quality characteristics and sales values. Gasoline and diesel are the main

automotive fuels used in Brazil, so the quality control of both is necessary, in order to prevent adulteration practices that endanger the final consumer and increase the emissions of pollutants. In Brazil, the ANP is the agency responsible for specifying the fuel quality, which is verified through a set of ABNT and ASTM standards, in accordance with current legislation. The main objective of this work was to analyze the physicochemical properties of type C gasoline and type B diesel sold in the city of Areia Branca / RN. The samples were collected in the month of June / 2018 in the three stations, directly from the pumps. The gasoline was submitted to the tests of color, appearance, specific mass and alcohol content, whereas for diesel, tests of color, appearance, specific mass and flash point were performed. The results were compared with the values specified in the technical regulations currently used for the two types of fuels. The samples presented results in accordance with the current legislation for the evaluated characteristics.

KEYWORDS: Gasoline; Diesel Oil, ANP Specifications.

1 | INTRODUÇÃO

O Petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos e impurezas, que tem origem orgânica, sendo classificado como líquido oleoso, inflamável, com coloração que varia de castanho a negro, menos denso que a água (BRUNETTI, 2012). Após o processo de refino, que constitui a separação via processos físico-químicos, em fração de derivados, os produtos finais são divididos em três (3) categorias: combustíveis, produtos não acabados e intermediários da indústria química. A categoria dos combustíveis é constituída por gasolina, diesel, óleo combustível, GLP, QAV, querosene, coque de petróleo, óleos residuais, compreendendo cerca de 90% dos produtos de refino no mundo (SZKLO, 2008).

A gasolina e o diesel são combustíveis derivados do petróleo, constituídos por uma mistura complexa de diferentes hidrocarbonetos. Em geral, os hidrocarbonetos que compõe a gasolina são mais leves (4 a 12 átomos de carbono) do que aqueles que compõem o óleo diesel (8 a 16 átomos de carbono). No Brasil são os tipos de combustíveis mais consumidos.

Tendo em vista o crescente aumento na frota de combustíveis, bem como o aumento nos preços estabelecidos pelo mercado revendedor, à prática de adulteração se torna cada vez mais comum, acabando por gerar maiores danos ao meio ambiente como também ao consumidor final. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, possui a missão de proteger os direitos e interesses dos consumidores quanto ao preço, qualidade e oferta de produtos, bem como especificar a qualidade dos derivados de petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis (ANP, 2018).

A qualidade dos combustíveis nacionais é determinada por um conjunto de

características físico-químicas previstas nas Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e em normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Valores limites para tais parâmetros são determinados de modo a assegurar o desempenho adequado dos combustíveis, em especificações estabelecidas pela ANP, conforme a lei nº 9.478/1997.

A Resolução ANP nº 40, de 25.10.2013, através do Regulamento Técnico ANP nº 3/2013, estabelece a regulamentação das especificações das gasolinas de uso automotivo. De acordo com a Resolução a gasolina pode ser classificada em tipo A e tipo C. Gasolina do tipo A é o combustível produzido a partir de processos utilizados nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinados aos veículos automotivos dotados de motores de ignição por centelha, isento de componentes oxigenados. Gasolina do tipo C é o combustível obtido da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível, nas proporções definidas pela legislação em vigor. A Portaria MAPA nº 75/2015 fixa atualmente o teor em 27% para a gasolina comum, e 25% para a gasolina Premium, conforme o disposto na Resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA) nº 1, de 4 de março de 2015, sendo aceitável uma margem de erro de mais ou menos 1%, conforme disposto no Art. 1º, da Lei 10.203/2001.

As especificações do óleo diesel de uso rodoviário estão atualmente estabelecidas no Regulamento Técnico ANP nº 4/2013 contida na resolução ANP nº 50, de 23.12.2013. Para efeitos da Resolução, os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em óleo diesel A, que é o combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, ou autorizado, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel e óleo diesel B, que é óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente. Os tipos A e B são classificados, conforme o teor máximo de enxofre em A S10 e B S10 que são combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg/kg e A S500 e B S500 que são combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.

Este trabalho tem como objetivo analisar propriedades físico-químicas da gasolina tipo C e do óleo diesel tipo B, comercializadas no município de Areia Branca-RN e comparar com os valores especificados nos regulamentos técnicos em vigor da ANP.

2 | METODOLOGIA

O município de Areia Branca, Rio Grande do Norte (Figura 1), com população de 27.401 pessoas em 2017, e uma frota de aproximadamente 7.827 automóveis (IBGE, 2018), possui três (3) postos revendedores que comercializam combustíveis de diferentes bandeiras, sendo dois (2) deles na zona urbana e um (1) na zona rural.

Foram coletadas em cada um dos postos da cidade, duas amostras, sendo uma de gasolina tipo C e outra de óleo diesel tipo B, S500 ou S10. As amostras foram

obtidas no mês de junho 2018, sendo rotuladas e nomeadas com letras A, B e C para diferenciar os postos revendedores, que terão seus nomes e bandeira preservados. A coleta se deu diretamente nas bombas, em recipientes adequados para armazenagem de combustíveis (vidro escuro), com capacidade para um (1) litro, e mantidas em lugar arejado, sem incidência direta de luz e suficientemente distante de fontes de calor, como especificado na Resolução ANP nº 11/2014.

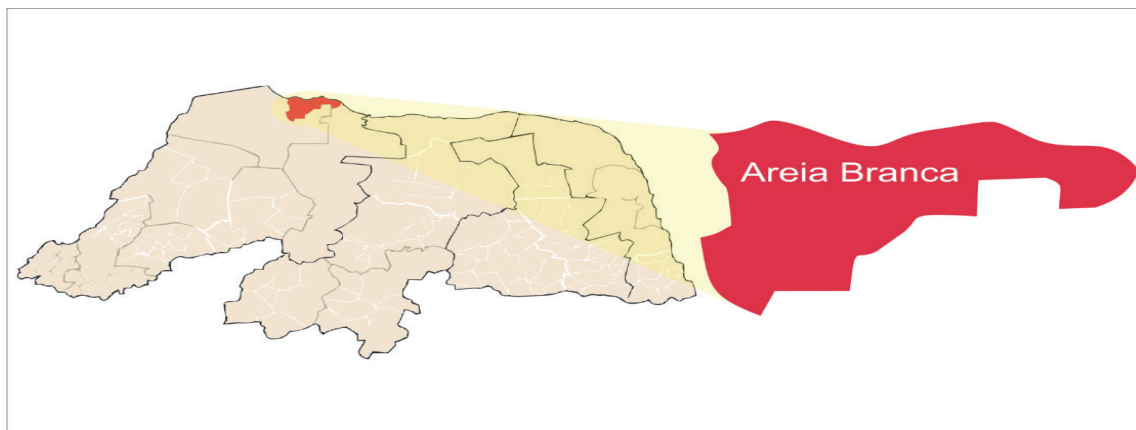


Figura 1 - Localização Geográfica do Município de Areia Branca/RN

2.1 Ensaios Realizados

Os ensaios de caracterização físico-química foram realizados de acordo com as Normas Brasileiras da Associação Brasileira de Normas Técnicas- ABNT, e da *American Society for Testing and Material- ASTM*, no laboratório de Engenharia de Petróleo, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

Cor e Aspecto

Este ensaio foi realizado de forma visual nas amostras de gasolina e óleo diesel, que foram previamente homogeneizadas e transferidas para uma proveta transparente de 500 mL, limpa e seca (Figura 2).

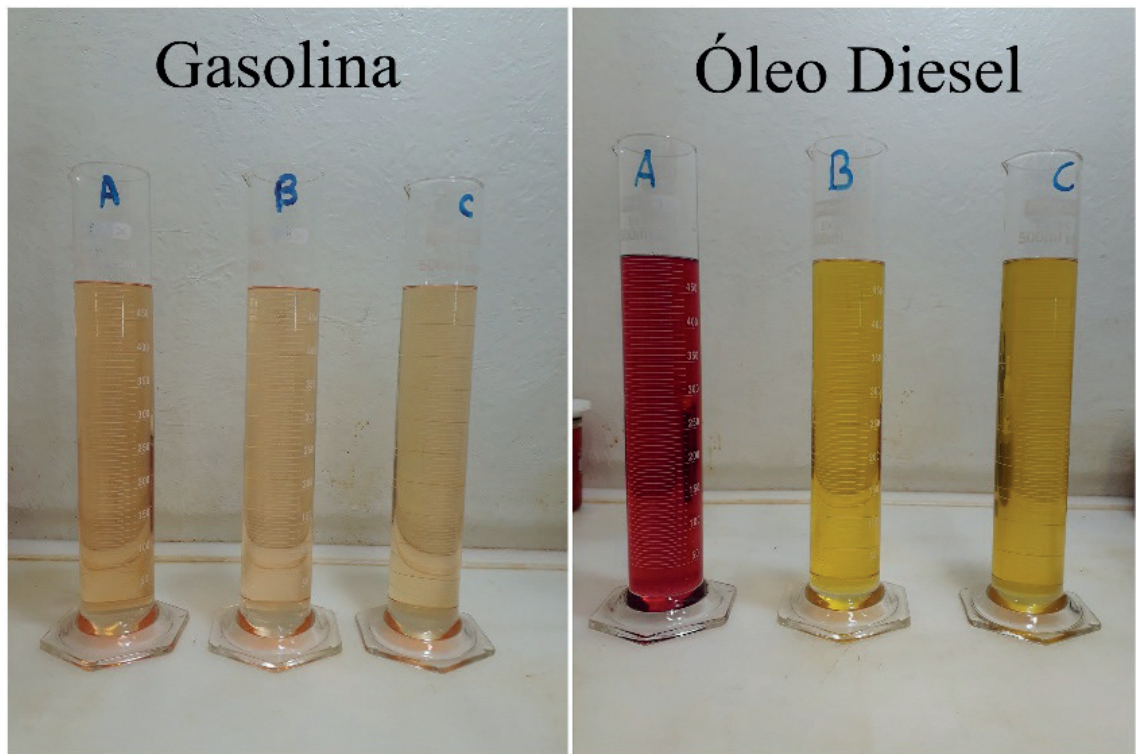


Figura 2 - Ensaio para determinação da cor e aspecto da gasolina e do óleo diesel

Teor de Etanol Anidro Combustível (EAC)

Esse ensaio foi realizado nas amostras de gasolina. Utilizou-se uma proveta volumétrica de 100 mL, com boca esmerilhada e tampa e solução de cloreto de sódio (NaCl) à 10% m/v conforme a norma NBR 13992. Inicialmente foi adicionado a proveta, limpa e seca, um volume de 50 mL de amostra de gasolina e posteriormente 50 mL da solução, em seguida a proveta foi tampada e invertida por 10 vezes, cuidadosamente, com o intuito de obter a total extração do etanol pela camada aquosa, e por fim a amostra foi deixada em repouso por aproximadamente 15 minuto. Em seguida, o volume da fase aquosa em mililitros (mL) foi lido (Figura 3), e o teor de EAC foi calculado de acordo com a equação 1, onde, A representa o volume final da fase aquosa (mL).

$$AEAC = [(A - 50) \times 2] + 1 \quad (\text{Eq. 1})$$

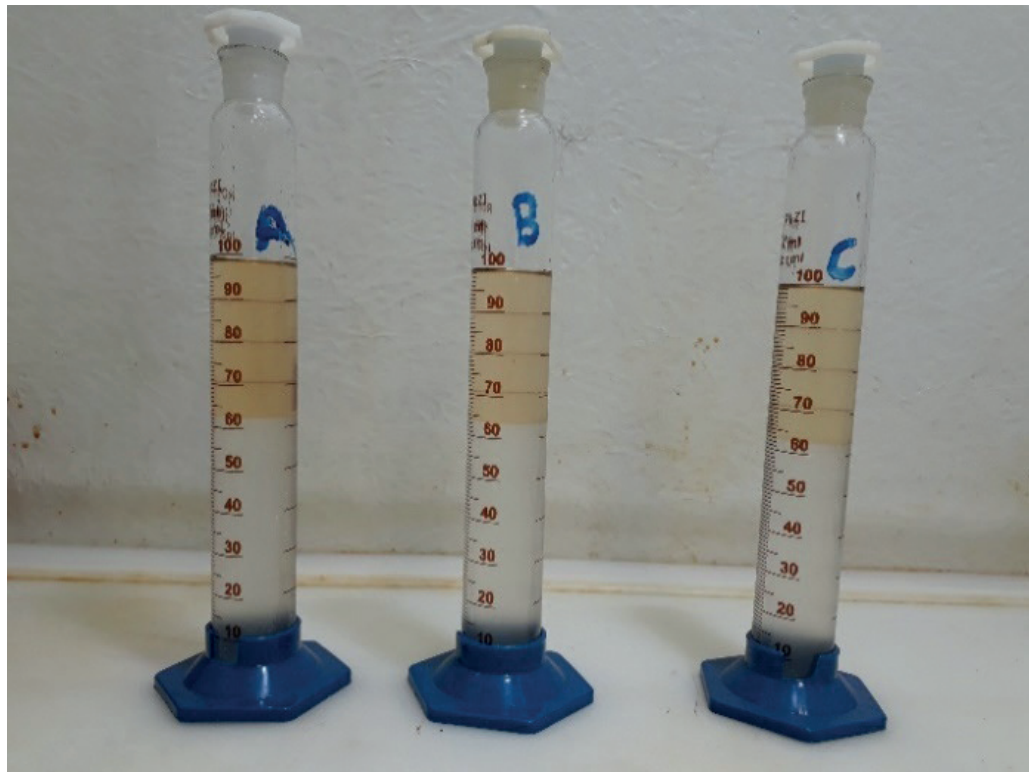


Figura 3 - Determinação do teor de etanol anidro combustível nas amostras de gasolina tipo C

Massa Específica a 20 °C

O ensaio de massa específica foi realizado de acordo com a Norma ASTM D 4052, nas amostras de gasolina e diesel. Utilizou-se um densímetro digital de bancada da marca *Rudolph Research Analytical* (DDM 2911), que dispõe de tubo de amostra oscilante em forma de U, sistema para excitação eletrônica, frequência contínua, visor, banho circulante de temperatura constante e termômetro calibrado, além de conexão de entrada para seringas, e saída para reservatório de dejetos.

Inicialmente foi realizada a calibração do equipamento com ar e água destilada, em seguida o tubo do densímetro foi lavado com a amostra a ser analisada por pelo menos três (3) vezes, e posteriormente foi introduzido cerca de 0,7 mL de amostra. Finalmente, foi feito um exame minucioso da amostra no tubo, com o propósito de evitar a ocorrência de bolhas. A leitura da massa específica foi realizada diretamente no visor do equipamento em g/cm^3 e depois foi transformada em kg/m^3 para atender a legislação atual.

Ponto de Fulgor

O ensaio de ponto de fulgor foi realizado nas amostras de óleo diesel, de acordo com a norma ABNT NBR 11341, utilizando um equipamento de vaso aberto da Petrodidática, que consiste em uma bancada de aço e uma cuba de ensaio.

Aproximadamente 70 mL de amostra foram adicionados a cuba de ensaio. A temperatura da amostra foi aumentada, rapidamente no início, e depois a uma taxa mais lenta e constante, quando o ponto de fulgor estava próximo. Aplicou-se a chama

de ensaio quando a temperatura da amostra estava aproximadamente 28 °C abaixo do ponto de fulgor esperado e então a cada vez que a temperatura lida era múltipla de 2 °C. O ponto de fulgor é a menor temperatura do líquido na qual a aplicação da chama de ensaio causa a ignição dos vapores da amostra que se encontram acima da superfície (ABNT NBR 11341, 2009).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Gasolina

Os resultados obtidos na caracterização das amostras de gasolina (Tabela 1) foram comparados com as especificações descritas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2013. As amostras apresentaram cor amarela e aspecto límpido e isento de impurezas, exatamente como especifica o regulamento.

Os resultados da massa específica a 20 °C estão no intervalo entre 740,3 a 741,1 kg/m³. A massa específica da gasolina é uma característica que está relacionada ao seu potencial energético total, pois, quanto maior ela se apresenta maior será a massa de combustível que estará sendo injetada no motor, para um mesmo volume considerado. É um parâmetro da gasolina sem valores definidos pela legislação em vigor, entretanto, de acordo com Takeshita (2006), amostras de gasolina conformes apresentam resultados variando entre 720 a 780 kg/m³. Portanto considera-se que todas as amostras estão em conformidade.

Amostra	Aspecto	Cor	Massa Específica a 20°C (Kg/m ³)	Teor de EAC (% em volume)
A	Límpido e isento de Impurezas	Amarela	741,0	26%
B	Límpido e isento de Impurezas	Amarela	741,1	27%
C	Límpido e isento de Impurezas	Amarela	740,3	27%

Tabela 1 - Resultados obtidos das amostras de gasolina

Os resultados obtidos indicam que as amostras apresentaram teor de etanol anidro dentro dos limites estabelecidos pela Portaria MAPA nº 75/201 (27 ± 1%) e, portanto, estão em conformidade com a legislação atual. Para automóveis que utilizam combustíveis conhecidos como “flex”, o teor de etanol anidro poderá ser ajustado, sem comprometer o desempenho do motor (CORIOLANO *et al.*, 2015).

Brasil Delgado; Araujo e Fernandes Jr. (2007), analisaram gasolina com

concentrações de 20, 40, 60 e 80% de etanol em mistura (combustíveis “flex”) e observaram que a octanagem aumenta significativamente, com o aumento da concentração de etanol, melhorando dessa forma as propriedades antidetonantes da gasolina.

3.2 Óleo Diesel

Entre as amostras de óleo diesel coletadas, a do Posto A é do tipo S500 e dos Postos B e C do tipo S10.

Os resultados obtidos na caracterização físico-química das amostras de diesel S500 e S10 expressos na Tabela 2 foram comparados com os valores especificados no Regulamento Técnico ANP nº 4/2013 em vigor atualmente.

As amostras analisadas apresentaram aspecto límpido e isento de impurezas. O diesel S500 apresentou corante vermelho e as amostras de S10 apresentaram coloração amarela, estando em conformidade com as especificações em vigor para essas características.

No ensaio para caracterização da massa específica as amostras de diesel do tipo S10 e S500 apresentaram resultados dentro do intervalo especificado para os dois tipos de combustível que é de 815,0 a 850,0 kg/m³ para o S10 e 815,0 a 865,0 kg/m³ para o S500.

Para a característica ponto de fulgor, todas as amostras apresentaram resultados em conformidade com o valor especificado atualmente, que deve ser no mínimo 38 °C.

Amostra/ Tipo de Diesel	Aspecto	Cor	Massa Especifica a 20°C (Kg/m ³)	Ponto de Fulgor (° C)
A S500	Límpido e isento de Impu- rezas	Vermelho	833,4	65 °C
B S10	Límpido e isento de Impu- rezas	Amarela	837,9	71°C
C S10	Límpido e isento de Impu- rezas	Amarela	834,6	65 °C

Tabela 2 - Resultados obtidos das amostras de óleo diesel S10 e S500

4 | CONCLUSÕES

A caracterização das amostras foi realizada principalmente com o objetivo de adquirir conhecimento quanto à aplicação de normas técnicas na investigação da qualidade de combustíveis automotivos. Os ensaios realizados nas amostras de gasolina C e óleo diesel B coletadas no Município de Areia Branca/RN, fazem parte das

características regulares especificadas pela ANP para os dois tipos de combustíveis. Todas as amostras de gasolina apresentaram resultados em conformidade com a Resolução ANP nº 40/2013, e as de óleo diesel em conformidade com Resolução ANP nº 50/2013, para as características avaliadas.

5 | AGRADECIMENTOS

A universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 13992 - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)**. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

ABNT. **NBR 11341 - Derivados de petróleo - Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 40, DE 25.10.2013 - DOU 28.10.2013 - Republicada DOU 30.10.2013**.

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 50, DE 23.12.2013 DOU 24.12.2013**.

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. **Relatório Mensal do Controle da Qualidade de Combustíveis**. ANP. 2018.

ASTM D 4052 Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, 2010.

BRASIL DELGADO, R. C. O. ARAUJO, A. S.; FERNANDES JUNIOR, V. J **Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. Fuel Processing Technology**v. 88, p. 365-368, 2007.

BRUNETTI, F. **Motores de Combustão Interna**. São Paulo: Blucher, v. I, 2012.

CORIOLOANO, A. C. F.; INAGAKI, M. T.; DELGADO, R. C. O. B.; PEIXOTO, C. G. D.; ARAUJO, A. S. **Kinetic study on decomposition of the residue obtained from distillation of gasoline mixed with ethanol for flex-fuel technology in Brazil**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, vol. 9 n. 3, p. 107-114, 2015

IBGE. **Panorama da Cidade de Areia Branca-RN**. Disponível: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rn/areiabranca/panorama>> acesso em 19 de junho de 2018.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: Tecnologia e economia**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

TAKESHITA, V. E. **Adulteração de Gasolina por Adição de solventes Análise dos parâmetros físico-químicos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC, Florianópolis, SC, 2006.

PRODUÇÃO DE BODIESEL EM ULTRASSOM A PARTIR DE GORDURA ANIMAL PROVENIENTE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Matheus Cavali

Universidade Federal da Fronteira Sul.
Chapecó - Santa Catarina

Valéria Pelizzer Casara

Universidade Federal Da Fronteira Sul.
Chapecó - Santa Catarina.

Guilherme Martinez Mibielli

Universidade Federal Da Fronteira Sul.
Chapecó - Santa Catarina.

João Paulo Bender

Universidade Federal Da Fronteira Sul.
Chapecó - Santa Catarina.

Wagner Luiz Priamo

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Rio Grande do Sul.
Erechim - Rio Grande do Sul.

RESUMO: Biodiesel são alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. Esse biocombustível ainda não é economicamente competitivo com o diesel e, portanto, matérias-primas (MPs) baratas, com boa produtividade e ambientalmente seguras são interessantes. Óleos e gorduras animais, por exemplo, têm recebido bastante atenção, principalmente quando são subprodutos de outros processos, como é o caso dos resíduos graxos produzidos em agroindústrias de processamento de carnes. No Brasil, o abate de frangos e suínos gera

uma quantidade significativa desses resíduos, os quais podem ser utilizados na produção de biodiesel por meio da transesterificação. Nesta reação óleos ou gorduras (triglicerídeos), na presença de um catalisador, reagem com um álcool de cadeia curta para produzir alquil ésteres de ácidos graxos. Entretanto, devido à imiscibilidade do álcool com os triglicerídeos, essa reação pode ser limitada pela transferência de massa. Portanto, para melhorar a homogeneidade do meio e incrementar os rendimentos, ondas ultrassônicas podem ser utilizadas. Desse modo, o objetivo deste estudo foi produzir ésteres etílicos a partir de óleo residual de frango (ORF) e gordura residual suína (GRS) por meio da transesterificação com catálise alcalina (NaOH) com irradiação ultrassônica indireta e agitação mecânica. Rendimentos acima de 70% foram obtidos para o ORF e a GRS, utilizando uma razão molar MP/etanol de 1/12 e 1,0% de catalisador com agitação mecânica; a agitação ultrassônica, porém, apresentou rendimentos inferiores. No entanto, ambos os resíduos graxos empregados mostraram-se convenientes MPs para a produção de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de frango; gordura suína; transesterificação; catálise química; bioenergia.

ABSTRACT: Biodiesel are alkyl esters of

long chain fatty acids derived from vegetable oils or from animal fats. This biofuel is not yet economically competitive with diesel, and therefore cheap, high productivity and environmentally safe raw materials (RMs) are interesting. Animal oils and fats, for example, have received attention, especially when they are by-products of other processes, such as fatty residues produced in meat processing industries. In Brazil, the slaughter of chickens and pork generates a significant amount of these residues, which can be used in biodiesel production by transesterification. In this reaction oils or fats (triglycerides), in the presence of a catalyst, react with a short alcohol to produce fatty acids alkyl esters. However, due to immiscibility of alcohol with triglycerides, this reaction can be limited by mass transfer. Therefore, to improve the homogeneity of the medium and increase the yields, ultrasonic waves can be used. Thus, the aim of this study was to produce ethyl esters from residual chicken oil (RCO) and residual pork fat (RPF) by transesterification with alkaline catalysis (NaOH) with indirect ultrasonic irradiation and mechanical agitation. Yields above 70% were obtained for the RCO and RPF using a RM/ethanol molar ratio of 1/12 and 1.0% catalyst with mechanical agitation; the ultrasonic agitation, however, presented lower yields. However, both fatty residues used proved to be convenient RMs for biodiesel production.

KEYWORDS: Residual chicken oil; residual pork fat; transesterification; chemical catalysis; bioenergy.

1 | INTRODUÇÃO

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução número 30 de junho de 2016, define biodiesel como um combustível “composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos”. Entretanto, o biodiesel não é economicamente competitivo com o diesel, pois o valor do óleo de soja, a principal matéria-prima (MP) utilizada, é mais oneroso que o valor de venda do próprio diesel. Portanto, dado que a MP é o fator determinante para o elevado custo da produção de biodiesel, fontes alternativas de materiais graxos, de baixo custo, tornam-se atrativas para a produção de deste biocombustível (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME, 2015).

Diante disso, buscam-se insumos baratos, com boa produtividade e ambientalmente seguros. Os óleos e as gorduras animais, por exemplo, vêm recebendo bastante atenção. Fayyazi et al. (2015) e Gomes et al. (2008) empregaram gordura de frango como insumo para produzir biodiesel. Bhatti et al. (2008), além da gordura de frango, testaram o sebo de carneiro. Janchiv et al. (2012) trabalharam com gordura suína. Cunha et al. (2009) mostraram a eficácia do sebo bovino, o qual já vem sendo utilizado na indústria. O óleo de peixe (*Oreochromis niloticus* – Nile tilapia) também foi avaliado por Santos et al. (2010).

No que diz respeito à geração de resíduos graxos com potencial de processamento

em graxarias, o Brasil produziu 2.285.561,5 toneladas no ano de 2012, conforme dados do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). Na Figura 1 é mostrado como essa quantidade é distribuída por cada região do país em percentual. O sul do Brasil se destaca devido à intensa atividade das agroindústrias nesta região e, portanto, pode ser um polo fornecedor de MP para transesterificação.

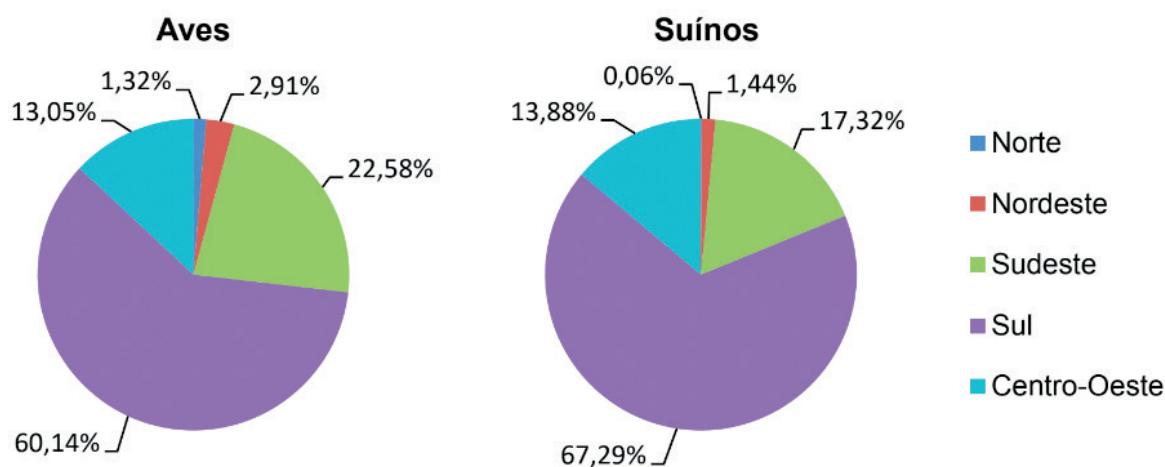


FIGURA 1 – PRODUÇÃO PERCENTUAL DE RESÍDUOS GRAXOS NO ANO DE 2012 POR AGROINDÚSTRIAS DE ABATE DE FRANGO E SUÍNOS.

FONTE: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA (2012).

A transesterificação é a reação química de transformação de óleos ou gorduras (triglicerídeos) de origem vegetal ou animal na presença de álcoois de cadeia curta em alquil ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Isso ocorre porque quando um triglicerídeo reage com um álcool as cadeias de ácidos graxos são liberadas do glicerol e recombinadas com o álcool para gerar o biodiesel (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013; STARAVACHE et al. 2006).

Entretanto, a reação de transesterificação, conforme Thanh et al. (2009), possui reações intermediárias e reversíveis que formam diglicerídeos (DGs) e monoglicerídeos (MGs). Segundo Brito (2011), devido à possibilidade desta reação ocorrer no sentido inverso, recomenda-se um excesso de álcool; porém, uma elevada quantidade de álcool pode dificultar na separação das fases (ésteres e glicerol), uma vez que estas se tornam mais miscíveis.

Na produção de biodiesel a transesterificação pode ser catalisada por ácidos e bases fortes, mas há algumas desvantagens da transesterificação ácida quando comparada com a alcalina. Conforme Veljković et al. (2011), a reação de catálise ácida é mais demorada que a alcalina, além da temperatura do processo ser maior no primeiro método. Há também outro inconveniente que é a corrosão dos equipamentos provocada pelo uso de ácidos.

A catálise ácida é recomendada para os casos em que a MP contenha uma alta quantidade de ácidos graxos livres (AGLs), pois deste modo não ocorrerá a indesejável formação de sais de ácido carboxílico (saponificação). Apesar disso, na produção de

biodiesel, a transesterificação alcalina com hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) é a mais utilizada (RAMOS et al., 2003; THANH et al., 2010; KNOTHE et al., 2006). Esses catalisadores, porém, demandam MPs com baixo conteúdo de AGLs, uma vez que a saponificação promove a formação de emulsões que dificultam a purificação do biodiesel ao final da reação (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013).

Outro fator importante na transesterificação é transferência de massa entre as fases dada pelo método de agitação. Nesse sentido, o uso de ondas ultrassônicas em processos químicos, principalmente naqueles relacionados ao incremento na transferência de massa, é conveniente. Essas ondas promovem no meio reacional um fenômeno denominado cavitação, o qual é o mais importante mecanismo para o incremento da transferência de massa (KUMAR et al., 2010). A cavitação, segundo Fayyazi (2015), é a formação, crescimento e implosão das bolhas (cavidades) irradiadas pelo ultrassom; quando o ultrassom passa pelo líquido ocorrem ondas de expansão (pressão negativa) e ondas de compressão (pressão positiva).

Como qualquer onda sonora, o ultrassom é propagado através de uma série de ondas de compressão e expansão induzidas nas moléculas do meio por onde elas passam. Numa alta potência a expansão pode exceder as forças de atração das moléculas de líquidos e formar as bolhas de cavitação. Tais bolhas crescem por um processo conhecido como difusão retificada, ou seja, pequenas quantidades de vapor (ou gás) do meio entram na bolha durante a sua fase de expansão e este não é totalmente expelido durante a compressão. As bolhas, distribuídas por todo o líquido, crescem ao longo de poucos períodos para um tamanho de equilíbrio de acordo com a frequência aplicada. Se as bolhas fossem apenas sujeitas a essa frequência particular elas permaneceriam como bolhas de oscilação; no entanto, o campo acústico que influencia uma bolha individual entre as demais geradas no fluido cavitante não é uniforme. Cada bolha vai afetar ligeiramente o campo da bolha vizinha. Sob tais circunstâncias, o campo irregular fará com que a bolha de cavitação se torne instável e colapse. É este o colapso que gera energia para efeitos químicos e mecânicos. Por exemplo, em sistemas aquosos, a uma frequência ultrassônica de 20 kHz, cada colapso atua como um «*hotspot*» localizado (pequena região com uma temperatura mais quente em comparação com os arredores) gerando temperaturas de cerca de 4000 K e pressões em excesso de 1000 atm. Este colapso das bolhas, distribuído através do meio, tem uma variedade de efeitos no sistema, dependendo do tipo de material envolvido (MASON et al., 2005, p. 325).

Uma vez que o álcool e os triglicerídeos são imiscíveis, a reação de transesterificação é limitada inicialmente pela transferência de massa e, comumente, são utilizados agitadores mecânicos em altas velocidades e com elevado consumo energético para melhorar o contato entre as duas fases (Mahamuni e Adewuyi, 2009). Assim, o emprego das ondas ultrassônicas na produção de biodiesel pode ser uma ferramenta vantajosa, conforme muitas pesquisas já demonstraram para diversas MPs.

Fayyazi et al. (2015), utilizando óleo de frango para a produção de biodiesel, encontraram rendimento em torno de 94.8%. Bhatti et al. (2008), ao avaliarem o óleo

de frango e a gordura de carneiro sob condições otimizadas, obtiveram rendimento de 99,01 e 93,21%, respectivamente. A produtividade também foi satisfatória (maior que 99%) quando Thanh et al. (2010) estudaram a capacidade do óleo de canola para a produção de biodiesel. A transesterificação do óleo da semente de uva promovida por ultrassom atingiu um rendimento superior a 97% em 30 minutos, conforme reportado por Rockembach et al. (2014). Já Stavarache et al. (2007), ao testarem alguns óleos vegetais, conseguiram rendimentos acima de 99% para óleos comestíveis comuns (milho e palma). O processo com óleo de soja, avaliado por Mahamuni e Adewuyi (2009), também apresentou rendimentos maiores que 90%.

Frente a isso, o objetivo deste estudo foi produzir ésteres etílicos a partir de resíduos graxos provenientes das agroindústrias de abate de frangos (óleo residual de frango – ORF) e suínos (gordura residual suína – GRS) por meio da transesterificação alcalina com irradiação ultrassônica indireta e agitação mecânica. Avaliou-se a influência das variáveis do processo (temperatura, tempo, potência do ultrassom, razão molar matéria-prima/etanol, concentração de catalisador e agitação) sobre o rendimento de modo a otimizá-las.

2 | METODOLOGIA

Os resíduos graxos foram fornecidos por agroindústrias de processamento de carne localizadas na cidade de Chapecó – Santa Catarina. Determinou-se o Índice de Acidez (IA) do ORF e da GRS de acordo com a Norma Brasileira Regulamentadora (NBR) 11.115 de 2014 (Substâncias Graxas – Determinação do índice de acidez).

Para verificar o efeito das variáveis e encontrar as condições que maximizassem a síntese de ésteres etílicos por irradiação ultrassônica indireta, elaborou-se um planejamento experimental fatorial 2³. Na Tabela 1 estão expressas as variáveis e seus respectivos níveis testados.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Razão Molar (MP/etanol)	1/3	1/6	1/9
Catalisador (%)	0,5	1,0	1,5
Potência do ultrassom (%)	65	75	85

TABELA 1 – VARIÁVEIS E SEUS NÍVEIS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRANGO (ORF) E DA GORDURA RESIDUAL SUÍNA (GRS) POR AGITAÇÃO ULTRASSÔNICA.

FONTE: Os autores (2016).

O processo empregado é apresentado simplificadaamente na Figura 2. Primeiramente os sólidos indesejáveis presentes nas MPs foram removidos por centrifugação (8000 rpm, 4 min., 20°C) e 20 g do sobrenadante do ORF e da GRS

foram adicionadas em dois balões volumétricos de 250 ml e misturadas com uma solução previamente preparada com a devida quantidade de catalisador (hidróxido de sódio – NaOH) e álcool etílico (etanol – C₂H₆O) P.A. 99,9%. Em seguida os balões foram expostos à irradiação ultrassônica indireta (banho-maria – ECO-SONICS – Q5.9/40) com frequência de 40 kHz, ajustando-se a potência conforme estabelecido no planejamento experimental. Acoplou-se um condensador em cada balão para evitar perdas de etanol durante a reação. Estes condensadores eram alimentados com água a uma temperatura em torno de 18°C. O tempo de reação e a temperatura do banho de ultrassom foram definidos em 1 hora e 65°C, respectivamente.

Ao término da reação transferiram-se as amostras para funis de separação de 500 ml para uma purificação mediante lavagens. Cada amostra foi submetida a três lavagens. A primeira era realizada assim que a amostra entrava no funil com 30 ml água destilada em temperatura em torno de 70°C juntamente com 10 ml de solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) 4,0%. Após a separação em duas fases, descartou-se a inferior e lavou-se a superior com 40 ml água destilada a 70°C e este processo era repetido. A nova fase superior era centrifugada (8000 rpm, 4 min., 20°C) e o sobrenadante deixado em estufa a 70°C, na qual permanecia até peso constante para determinação do rendimento mássico. Os ésteres etílicos obtidos foram quantificados por cromatografia gasosa (Shimadzu – GD 17A), conforme a norma internacional EN 14103.

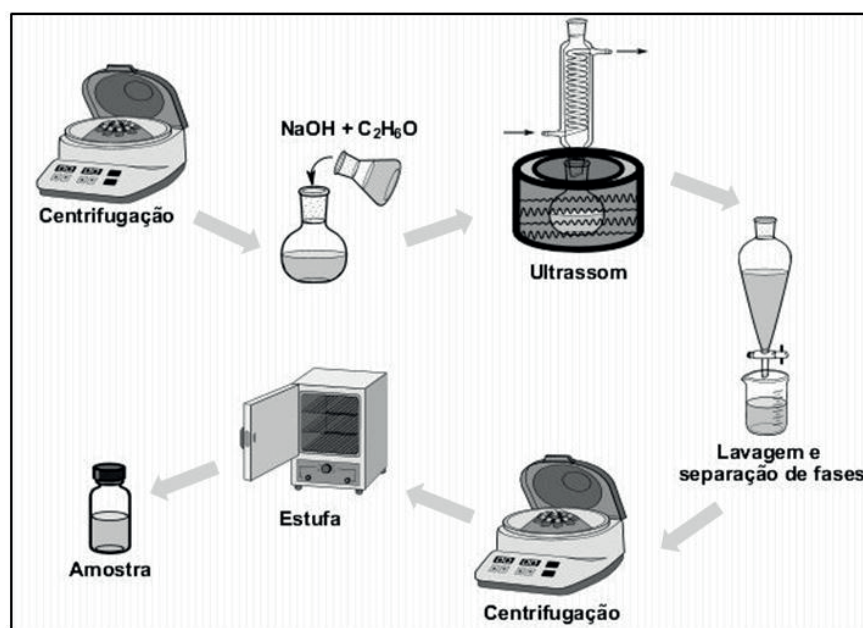


FIGURA 2 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS.

FONTE: Os autores (2016).

Com base nos resultados obtidos, desenvolveu-se outro planejamento experimental (2²) com aquelas variáveis que significativamente influenciaram no processo para melhorar o rendimento da reação. A Tabela 2 apresenta as variáveis mantidas e os níveis avaliados. A título de comparação com a agitação ultrassônica, esse segundo planejamento também foi realizado com agitação mecânica (barra

magnética).

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Razão Molar (MP/etanol)	1/9	1/12	1/15
Catalisador (%)	0,5	1,0	1,5

TABELA 2 – VARIÁVEIS E SEUS NÍVEIS PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRANGO (ORF) E DA GORDURA RESIDUAL SUÍNA (GRS) POR AGITAÇÃO ULTRASSÔNICA E MECÂNICA.

FONTE: Os autores (2016).

O tempo de reação e a temperatura permaneceram os mesmos. Na etapa de lavagem, porém, a concentração de H_3PO_4 utilizada foi 8,0% e 2,0 ml de glicerina foram adicionados ao final da reação com objetivo de facilitar a separação das fases. Quantificaram-se os teores de ésteres etílicos analogamente àqueles do primeiro planejamento experimental.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo a conhecer o teor de AGLs presentes no ORF e na GRS determinou-se o IA. O resultado é apresentado na Tabela 3.

Matéria-prima	IA (%)
GRS	0,84 ± 0,04
ORF	2,52 ± 0,01

TABELA 3 – ÍNDICE DE ACIDEZ (IA) DO ÓLEO RESIDUAL DE FRANGO (ORF) E DA GORDURA RESIDUAL SUÍNA (GRS).

FONTE: Os autores (2016).

Apesar da larga aplicação da transesterificação alcalina, a utilização desse catalisador requer o emprego de MPs com conteúdo de água e acidez baixo, pois se o óleo ou gordura possuir um elevado conteúdo de AGL eles reagirão com o catalisador, levando à saponificação e formando emulsões que prejudicam a purificação do biodiesel (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013). Diante disso, conforme os limites permitidos pela Resolução número 45 de 25 de agosto de 2014 da ANP que institui um IA menor que $0,50 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ para o biodiesel puro, as gorduras podem demandar um tratamento preliminar para corrigir sua acidez e, assim, tornarem-se aptas ao processo.

Os testes correspondentes ao primeiro planejamento experimental para ambas MPs e os rendimentos em massa e em ésteres são expressos na Tabela 4.

Para alguns ensaios, porém, o conteúdo de ésteres não foi quantificado devido à solidificação da amostra após a etapa de lavagem e separação das fases, o que indica uma transesterificação incompleta e a formação de produtos indesejados como, por exemplo, sais de ácidos carboxílicos.

Ensaio	C ^a	RM ^b Massa	P ^c Éster	ORF		GRS	Rendimen- to (%)
				Rendimento (%)			
				Massa	Éster		
1	0,5	1/3	65	86,32	6,12	81,40	-
2	1,5	1/3	65	1,29	-	82,17	-
3	0,5	1/9	65	89,01	19,46	82,15	91,41
4	1,5	1/9	65	65,81	22,84	10,81	6,45
5	0,5	1/3	85	73,62	6,67	47,72	-
6	1,5	1/3	85	3,92	-	60,10	2,21
7	0,5	1/9	85	83,39	19,37	80,16	-
8	1,5	1/9	85	46,36	34,53	74,03	-
9 ^d	1,0	1/6	75	69,37	12,78	67,98	-

^aCatalisador (%); ^bRazão Molar (MP/etanol); ^cPotência ultrassônica (%); ^dponto central.

TABELA 4 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E OS RESPECTIVOS RENDIMENTOS EM MASSA E EM ÉSTERES PARA O ÓLEO RESIDUAL DE FRANGO (ORF) E PARA A GORDURA RESIDUAL SUÍNA (GRS) COM AGITAÇÃO ULTRASSÔNICA.

FONTE: Os autores (2016).

Por meio de uma análise estatística (não reportada), a variável com maior efeito sobre o processo foi a razão molar, seguida pela potência ultrassônica e o percentual de catalisador. Desse modo, outro planejamento experimental (Tabela 2) foi delineado e a potência ultrassônica foi fixada em 100% (132 W), uma vez que para o ORF o melhor rendimento em éster foi para o ensaio 8. Para a GRS não foi possível identificar um comportamento dos rendimentos em ésteres em relação à potência ultrassônica devido à falta de dados. Assim, também se estabeleceu a máxima potência para os ensaios com a GRS. A razão molar MP/etanol foi aumentada devido à sua influência sobre o processo, mas os percentuais de catalisador não foram alterados, de modo que pudessem ser avaliados frente às novas quantidades de etanol presente na reação.

Os rendimentos mássicos e em ésteres para o segundo planejamento experimental são mostrados na Tabela 5. Nestes ensaios, o teor de ésteres foi quantificado somente para as condições com maior rendimento em massa.

Ensaio	C ^a	RM ^b	ORF				GRS			
			Rendimento (%)				Rendimento (%)			
			Ag. Mec.		Ag. Ultr.		Ag. Mec.		Ag. Ultr.	
			Massa	Éster	Massa	Éster	Massa	Éster	Massa	Éster

1	0,5	1/9	29,79	-	69,74	28,58	51,52	-	15,78	-
2	1,5	1/9	34,73	-	32,35	-	31,78	-	0,0	0,0
3	0,5	1/15	36,21	-	2,64	-	53,38	60,47	0,0	0,0
4	1,5	1/15	51,43	72,27	21,19	-	30,92	-	0,0	0,0
5 ^c	1,0	1/12	51,40	73,81	55,38	22,44	64,57	77,81	50,81	34,15

^aCatalisador (%); ^bRazão Molar (MP/etanol); ^cponto central.

TABELA 5 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E OS RESPECTIVOS RENDIMENTOS EM MASSA E EM ÉSTERES PARA O ÓLEO RESIDUAL DE FRANGO (ORF) E PARA A GORDURA RESIDUAL SUÍNA (GRS) COM AGITAÇÃO MECÂNICA E ULTRASSÔNICA.

FONTE: Os autores (2016).

Com base nos resultados obtidos, a agitação mecânica se sobressaiu em relação à ultrassônica. Uma hipótese para esse comportamento é a baixa potência em que as reações foram realizadas, já que a máxima potência fornecida pelo equipamento utilizado foi apenas 132 W. Veljković, Avramović e Stamenković (2012), os quais fizeram uma revisão sobre o emprego de ultrassom na produção de biodiesel, relataram que nos processos em que a irradiação ultrassônica indireta foi utilizada para auxiliar na transesterificação alcalina a potência dos aparelhos era acima de 200 W; dessa forma, todos os rendimentos alcançados ficaram maiores que 90%.

4 | CONCLUSÃO

O maior rendimento em ésteres para o ORF (73,81%) foi obtido com agitação mecânica, 1,0% de catalisador e razão molar MP/etanol de 1/12. Em relação à GRS, a agitação mecânica, juntamente com o mesmo percentual de catalisador e razão molar MP/etanol aplicados à transesterificação do ORF, também promoveu o maior rendimento em ésteres (77,81%). As reações conduzidas com irradiação ultrassônica indireta, para ambas as gorduras, apresentaram conversões inferiores àquelas realizadas com agitação mecânica. Isso possivelmente ocorreu devido à baixa potência ultrassônica empregada, a qual não foi suficiente para promover a completa homogeneidade do meio. No entanto, os resultados apresentados aqui corroboram com a possibilidade de produção de biodiesel a partir dessas MPs como forma de agregar valor a esses resíduos graxos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL (ANP). **Resolução nº 30, de 23 de junho de 2016**. Disponível em: < <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 15 jul. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL (ANP).

Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. Disponível em: < <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em: 15 jul. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11115:** Insumos - Substâncias Graxas – Determinação do índice de acidez. Brasil, 2014. 6 p.

BHATTI, H; HANIF, M; QASIM, M. **Biodiesel production from waste tallow.** *Fuel*, [s.l.], v. 87, n. 13-14, p.2961-2966, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.016>.

BRITO, J. Q. A.. **Obtenção de Biodiesel via Rota Etilica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas.** 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011. Disponível em: <[https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/10822/1/DISSERTACAO jeane quelle brito.pdf](https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/10822/1/DISSERTACAO%20jeane%20quelle%20brito.pdf)>. Acesso em: 29 mar. 2016.

CUNHA, M. E. da et al. **Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale.** *Fuel Processing Technology*, [s.l.], v. 90, n. 4, p.570-575, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.001>.

FAYYAZI, E. et al. **An ultrasound-assisted system for the optimization of biodiesel production from chicken fat oil using a genetic algorithm and response surface methodology.** *Ultrasonics Sonochemistry*, [s.l.], v. 26, p.312-320, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.007>.

GOMES, L. F. S.; SOUZA, S. N. M. de; BARICCATTI, R. A.. **Biodiesel produzido com óleo de frango.** *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, v. 30, n. 1, p. 57-62. 2008

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas: Relatório de Pesquisa.** Brasília, 2012. 134 p. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120917_relatorio_residuos_organicos.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2016.

JANCHIV, A.; OH, Y.; CHOI, S.. **High quality biodiesel production from pork lard by high solvent additive.** *Scienceasia*, [s.l.], v. 38, n. 1, p.95-101, 2012. Science Society of Thailand - Mahidol University. <http://dx.doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2012.38.095>.

KNOTHE, G. et al. **Manual de biodiesel.** São Paulo: Editora Blucher, 2006. 340 p.

KUMAR, D. et al. **Fast, easy ethanolsis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication.** *Ultrasonics Sonochemistry*, [s.l.], v. 17, n. 3, p.555-559, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.018>.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G.. **Optimization of the Synthesis of Biodiesel via Ultrasound-Enhanced Base-Catalyzed Transesterification of Soybean Oil Using a Multifrequency Ultrasonic Reactor.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 23, n. 5, p.2757-2766, 21 maio 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef900047j>.

MASON, T. J. et al. Application of Ultrasound. In: SUN, D. et al. **Emerging Technologies for Food Processing.** [s.l.]: Elsevier, 2005. Cap. 13. p. 323-345.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C.. Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production. *Revista Virtual de Química*, [s.l.], v. 5, n. 1, p.63-73, 2013. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130007>.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Boletim mensal dos combustíveis renováveis.** Edição nº 90. Julho/2015. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DCR+n%C2%BA+0+-+julho+de+2015.pdf/ad10d95e-033d-44ba-b062-0b3d47b30db9?version=1.0>>. Acesso em: 11 set. 2015.

RAMOS, L. P. et al. **Biodiesel Production Technologies**. *Revista Virtual de Química*, [s.l.], v. 3, n. 5, p.317-369, 2011. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20110043>.

ROCKEMBACH, C. T. et al. **Synthesis of Biodiesel from Grape Seed Oil Using Ultrasound Irradiation**. *Revista Virtual de Química*, [s.l.], v. 6, n. 4, p.884-897, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140054>.

SANTOS, F. F. P. et al. **Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of Oreochromis niloticus oil**. *Fuel*, [s.l.], v. 89, n. 2, p.275-279, fev. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.030.

STAVARACHE, C.; VINATORU, M.; MAEDA, Y.. **Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol**. *Ultrasonics Sonochemistry*, [s.l.], v. 14, n. 3, p.380-386, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.08.004>.

THANH, L. T. et al. **Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process**. *Bioresource Technology*, [s.l.], v. 101, n. 2, p.639-645, jan. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.050.

VELJKOVIĆ, V. B.; AVRAMOVIĆ, Jelena M.; STAMENKOVIĆ, Olivera S.. **Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives**. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [s.l.], v. 16, n. 2, p.1193-1209, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.022>.

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE COCO A SER UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA ETÍLICA

Silvanito Alves Barbosa

Instituto Federal de Sergipe, Coordenadoria de Petróleo e Gás, Aracaju – Sergipe.

João Vicente Santiago do Nascimento

Instituto Federal de Sergipe, Coordenadoria de Petróleo e Gás, Aracaju – Sergipe.

Fernanda de Souza Stingelin

Instituto Federal de Sergipe, Coordenadoria de Petróleo e Gás, Aracaju – Sergipe.

Glauber Vinícius Pinto de Barros

Instituto Federal de Sergipe, Coordenadoria de Petróleo e Gás, Aracaju – Sergipe.

Lucas Alves Batista Santos

Instituto Federal de Sergipe, Coordenadoria de Petróleo e Gás, Aracaju – Sergipe.

Iasmin Souza Cruz

Instituto Federal de Sergipe, Coordenadoria de Petróleo e Gás, Aracaju – Sergipe.

RESUMO: A crescente preocupação com o fim das reservas de combustíveis não renováveis, assim como a preocupação com o meio ambiente, faz com que se busque novas saídas para encontrar fontes e processos alternativos de se produzir energia no país e no mundo. O Brasil que apesar de possuir uma quantidade considerável de reservas de óleo e gás, de ter recentemente descoberto as reservas do pré-sal, também possui um grande potencial para a produção agrícola de cana e oleaginosas

devido a sua vasta extensão territorial, clima e hidrografia favoráveis, além do fato de por muitas décadas o país ter a sua base econômica voltada para a agricultura. Tendo em vista esse potencial agrícola do nosso país e a busca por energias limpas, é que este trabalho teve como objetivo caracterizar o óleo de coco que será utilizado posteriormente na produção de biodiesel por via etílica, pois sendo o coco e a cana-de-açúcar culturas consolidadas no Brasil e no estado de Sergipe, este fato por si só justifica a escolha destas matérias-primas. Foram coletadas amostras de óleo de coco da região, cujo objetivo foi caracterizar e analisar suas propriedades físico-químicas comparando com as de outras regiões, onde verificou-se com os resultados obtidos que os parâmetros estudados se encontram dentro dos valores estabelecidos pela Portaria nº 255 da ANP. A partir daí, posteriormente serão estudados os processos de produção de biodiesel pela rota etílica através do processo de transesterificação, visando a inovação e o desenvolvimento tecnológico da região.

PALAVRAS-CHAVE: Energia, produção agrícola, óleo de coco, etanol, biodiesel.

ABSTRACT: Growing concern about the end of non-renewable fuel reserves, as well as concern for the environment, causes new outlets to be sought to find alternative sources and

processes for producing energy in the country and in the world. Brazil, which despite having a considerable quantity of oil and gas reserves, has recently discovered the pre-salt reserves, also has great potential for the agricultural production of cane and oilseeds due to its vast territorial extension, climate and hydrography the fact that for many decades the country has its economic base turned to agriculture. In view of the agricultural potential of our country and the search for clean energies, this work aimed to characterize the coconut oil that will be used later in the production of biodiesel by ethanol, since coconut and sugarcane, sugar crops consolidated in Brazil and the state of Sergipe, this fact alone justifies the choice of these raw materials. Coconut oil samples were collected from the region, whose objective was to characterize and analyze their physicochemical properties in comparison with those of other regions, where it was verified with the results that the studied parameters are within the values established by Ordinance nº 255 of the ANP. From then on, the biodiesel production processes will be studied by the ethyl route through the transesterification process, aiming at innovation and technological development of the region.

KEYWORDS: Energy, agricultural production, coconut oil, ethanol, biodiesel.

1 | INTRODUÇÃO

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas (NAG *et al.*, 1995; PIYAPORN *et al.*, 1996). No Brasil, já foram realizadas pesquisas com os óleos virgens de macaúba, pinhão-mansão, dendê, indaiá, buriti, pequi, mamona, babaçu, cotieira, tingui e pupunha (BARRETO, 1982; MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985; SERRUYA, 1991) e nos testes realizados com esses óleos em caminhões e máquinas agrícolas, foi ultrapassada a meta de um milhão de quilômetros rodados (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, 1985). No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos virgens: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) o comprometimento da durabilidade do motor; e (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção.

Outros autores (GOERING & FRY, 1984; KOBMEHL & HEINRICH, 1998; GHASSAN *et al.*, 2003) demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento do motor. Para resolver estas desconformidades, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais *in natura* pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável, foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo para que suas propriedades se tornassem mais

adequadas ao seu uso como combustível. Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através da reação de transesterificação figura 1, cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez, e ajustar os seus índices de viscosidade e densidade específica (SHAY, 1993, STOURNAS *et al.*, 1995; MA & HANNA, 1999).

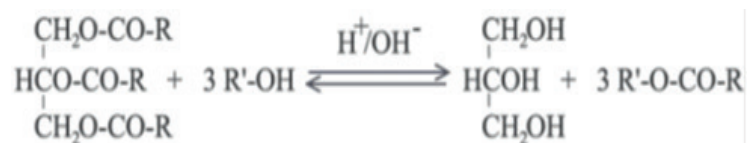


Figura 1. Reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais.

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; ZAGONEL & RAMOS, 2001; RAMOS, 2003). Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura quer* puro ou em mistura; (b) bio-óleos, produzidos pela conversão catalítica de óleos vegetais (pirólise); e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel (MA & HANNA, 1999). Portanto, é importante frisar que, para os objetivos deste trabalho, biodiesel é tão-somente definido como o produto da transesterificação de óleos vegetais que atende aos parâmetros fixados pela Portaria nº 255 da ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2003) que estabelece as especificações que serão exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro. A grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo *in natura*, as microemulsões, o gás natural ou o biogás requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (LAURINDO, 2003).

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (NOGUEIRA & PIKMAN, 2002).

Deve-se ainda destacar que a inserção do biodiesel na matriz energética nacional representa um poderoso elemento de sinergia para com o agronegócio da cana, cujo efeito será extremamente benéfico para a economia nacional (RAMOS, 2003). A produção de etanol é expressiva em, praticamente, todas as regiões do país, e o novo programa somente terá a contribuir para o aumento da competitividade do setor, valendo-se, inclusive, da rede de distribuição já existente e do excelente desempenho das tecnologias desenvolvidas para a cadeia produtiva da cana (CAMPOS, 2003). Nesse contexto, o Brasil se encontra em uma condição que país algum jamais esteve na história do mundo globalizado. Com a evidente decadência das fontes fósseis, nenhuma outra região tropical tem porte e condições tão favoráveis para assumir a posição de um dos principais fornecedores de biocombustíveis e tecnologias limpas para o século XXI (VIDAL, 2000).

A transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, também denominada de alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio e bases de Lewis), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (lipases) (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; RAMOS, 2003). Não há dúvidas de que algumas dessas rotas tecnológicas, particularmente aquelas que empregam catalisadores heterogêneos, apresentam vantagens interessantes como a obtenção de uma fração glicerínica mais pura, que não exija grandes investimentos de capital para atingir um bom padrão de mercado. Porém, é também correta a afirmação de que a catálise homogênea em meio alcalino ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais (ZAGONEL & RAMOS, 2001; RAMOS, 2003). Um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel, utilizando a transesterificação etílica em meio alcalino como modelo, encontra-se apresentado na figura 2.



Figura 2. Fluxograma simplificado de produção de ésteres etílicos a partir de óleos vegetais e gordura animal.

2 | METODOLOGIA

As análises do óleo de coco e do biodiesel foram realizadas no laboratório do convênio IFS/PETROBRAS do IFS - campus Aracaju e no departamento de engenharia química da UFS. A caracterização da amostra de óleo foi realizada em termos das seguintes análises físico-químicas: índice de acidez, índice de saponificação, teor de cinzas, porcentagem de ácidos graxos livres, umidade e material volátil, viscosidade, tensão superficial, ponto de fulgor, poder calorífico, o teor de glicerina total e densidade.

A caracterização da amostra de biodiesel produzido será realizada em termos das seguintes análises físico-químicas: índice de acidez, teor de cinzas, umidade, viscosidade, tensão superficial, ponto de fulgor, poder calorífico e densidade.

O índice de acidez (I.A.) para óleos e gorduras é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de um grama de amostra. Este procedimento foi determinado segundo Moretto & Alves, (1986) e Esteves *et al.*, (1995).

O índice de saponificação (I.S.) indica a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, requerida para saponificar 1 g do óleo utilizado de acordo com Moretto & Alves, (1986).

O teor de cinzas foi analisado de acordo com a metodologia de Esteves *et al.*, (1995), que é compatível com a norma ISO 6884.

A determinação da porcentagem de ácidos graxos livres baseia-se no método adotado por Moretto & Alves (1986) e por Esteves *et al.*, (1995), que determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa como ácido oleico, em óleos comuns, brutos e refinados.

Para análise da umidade e material volátil foi utilizado o método recomendado para óleos e gorduras comuns.

A viscosidade foi determinada por meio de um viscosímetro.

Para medida de tensão superficial foi utilizado um tensiômetro.

O ponto de fulgor foi determinado usando um medidor de ponto de fulgor.

O poder calorífico foi determinado usando um calorímetro.

O teor de glicerina total do óleo foi determinado segundo o projeto 00.001.62-04 do CEMPES, método recomendado pela ANP.

A análise de densidade foi realizada com o auxílio de um picnômetro de 25 mL, de acordo com Moura, (2010).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as análises realizadas em triplicata nas amostras (ver tabelas 1, 2, 3 e 4), observou-se que as amostras de óleo de coco apresentaram um índice de acidez (I.A.) médio de 3,50 mg KOH g⁻¹, o índice de saponificação (I.S.) de 292,62 mg KOH g⁻¹, o teor de cinzas em torno de 0,0182 g 100 g⁻¹ e um percentual de ácidos graxos de 2,22%.

Amostra	I.A. mg KOH g ⁻¹	I.S. mg KOH g ⁻¹	Teor de cinzas g 100 ⁻¹ g ⁻¹	Ácidos graxos %
Média	3,50	292,62	0,0182	2,22
Desvio Padrão	0,05	0,50	0,0002	0,12

Tabela 1. Características físico-químicas das amostras de óleo de coco.

A umidade e o material volátil médio encontrado foi de 0,61% e a viscosidade cinemática de 25,79 mm² s⁻¹.

Amostra	Unidade de material volátil %	Viscosidade mm ² s ⁻¹
Média	0,61	25,79
Desvio Padrão	0,04	1,36

Tabela 2. Características físico-químicas das amostras de óleo de coco.

A tensão superficial média encontrada foi de 28,4 dynas cm⁻¹. O ponto de fulgor

médio foi de 210°C. O poder calorífico médio encontrado nas amostras foi de 37.657,62 kJ Kg⁻¹.

Amostra	Tensão Superficial dynas cm ⁻¹	Ponto de Fulgor °C	Poder Calorífico KJ Kg ⁻¹
Média	28,4	210	37.657,62
Desvio Padrão	0,3	1	20,50

Tabela 3. Características físico-químicas das amostras de óleo de coco.

O teor de glicerina encontrado foi de 17,75% em massa e a densidade média das amostras foi de 0,9254 g cm⁻³.

Amostra	Teor de Glicerina % m	Densidade g cm ⁻³
Média	17,75	0,9254
Desvio Padrão	1,25	0,0004

Tabela 4. Características físico-químicas das amostras de óleo de coco.

4 | CONCLUSÕES

A intensidade com que o tema biodiesel tem sido abordado em reuniões políticas, científicas e tecnológicas tem dado testemunho do interesse com que a sociedade e o setor produtivo vêm encarando essa nova oportunidade de negócios para o país. Com efeito, diante de tantos benefícios, como a criação de novos empregos no setor agroindustrial, a geração de renda, o fomento ao cooperativismo, a perspectiva de contribuição ao equilíbrio de nossa balança comercial e pelos comprovados benefícios ao meio ambiente, pode-se dizer que o biodiesel tem potencial para constituir um dos principais programas sociais do governo brasileiro, representando fator de distribuição de renda, inclusão social e apoio à agricultura familiar.

Com os resultados obtidos nesta pesquisa, verificou-se que os parâmetros físico-químicos estudados das amostras de óleo de coco se encontram dentro dos valores estabelecidos pela Portaria nº 255 da ANP - Agência Nacional de Petróleo, podendo, portanto, o óleo de coco ser utilizado como matéria-prima na produção do biodiesel. A partir destes resultados, posteriormente serão estudados os processos de produção de biodiesel pela rota etílica através do processo de transesterificação variando a composição dos reagentes e dos catalisadores bem como as condições do processo, visando à inovação e o desenvolvimento tecnológico da região.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Petrobras e a PROPEX através do convênio IFS/Petrobras pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Portarias de Qualidade, 2003**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>> Acesso em: 23 de agosto de 2014.
- BARRETO, C. R. **Óleo de dendê substitui petróleo como combustível e matéria-prima**. Petro & Química, ano 5, n.50, Out/1982.
- CAMPOS, I. **Biodiesel e Biomassa: duas fontes para o Brasil**. Revista de Ecologia do Século 21, Rio de Janeiro, v.80, 2003. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos>> Acesso em: 26/08/2014.
- ESTEVES, W.; GONÇALVES, L.; ARELLANO, D. B. **Compilação da Metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos**. FEA, UNICAMP, 1995.
- GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I. AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. **Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace**. Appl. Thermal Eng., v.23, p.285-293, 2003.
- GOERING, C. E.; FRY, B. **Engime durability screening test of a diesel oil/ soy oil/ alcohol microemulsion fuel**. J. Am. Oil Chem. Soc., v.61, n.10, p.1627-1631, 1984.
- KOBMEHL, S. O.; HEINRICH, H. **Assesment of the use of biofuels in passenger vehicles**. Sustainable agricultural for food, energy and industry, p.867-875, 1998.
- LAURINDO, J. C. **Combustíveis alternativos no Tecpar e na UFPR**. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos... Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de setembro de 2014.
- MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. Biores. Technol., v.70, n.1, p.1-15, 1999.
- MORETTO, E.; ALVES, R. **Óleos e Gorduras Vegetais**. Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.
- MOURA, B. S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais Para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica**. 2010. Dissertação apresentada ao curso de Pós graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, **Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais**. Brasília: Secretaria de Tecnologia Industrial, 1985, 364p.
- NAG, A., BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. **New utilization of vegetable oils**. J. Am. Oil Chem. Soc., v.72, n.12, p.1591-1593, 1995.
- NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. **Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade**. Conjuntura & Informação - Agência Nacional do Petróleo, n.19, 2002. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci> Acesso em: 25/08/2014.
- PIYAPORN, K., JEYASHOKE, N.; KANIT, K. **Survey of seed oils for use as diesel fuels**. J. Am. Oil Chem. Soc., v.73, n.4, p.471-474, 1996.

RAMOS, L. P. **Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel.** In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos.... Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 20 de agosto de 2014.

SERRUYA, H. **Óleos Vegetais.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 31, Recife, 1991. Anais... Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1991.

SHAY, E. G. **Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities.** Biomass and Bioenergy, v.4, p.227- 242, 1993.

STOURNAS, S.; LOIS, E.; SERDARI, A. **Effects of fatty acid derivatives on the ignition quality and cold flow of diesel fuel.** J. Am. Oil Chem. Soc., v.72, n.4, p.436-437, 1995.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review.** J. Braz. Chem. Soc., v.9, p.199-210, 1998.

VIDAL, B. J. W. **Brasil, civilização suicida.** 1.ed. Brasília: Star Print, 2000.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais.** Revista de Química Industrial, v.717, p.17-26, 2001.

TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO *OFFSHORE*

Wellington Crispim Cardoso

Centro Universitário das Faculdades
Metropolitanas Unidas (F.M. U) - SP – wellington.
crispim@hotmail.com

Guillermo Ruperto Martín-Cortés

Metropolitanas Unidas (F.M. U) - SP – wellington.
PMT-EPUSP – Depto. Eng. Metalúrgica e
Materiais, Esc. Politécnica Universidade
de São Paulo
germac@usp.br

RESUMO: A extração de hidrocarbonetos implica a elevação à superfície de uma mistura de fluidos que devem ser separados do petróleo antes de enviá-lo à refinaria. Das outras fases, somente gás e água são aproveitadas, o gás pode ser enviado à comercialização ou reinjetado para o reservatório junto com a água com a finalidade de prolongar a pressão estática da jazida. A água produzida é tratada conforme normas da PETROBRAS e da legislação ambiental. Essa água ajuda no resfriamento dos equipamentos de processo e depois é reinjetada no reservatório para ajudar a manter a pressão estática do reservatório como motor de elevação do petróleo. Os restos não aproveitados dessa água são despejados ao mar. Os equipamentos da planta de processo garantem que cada composto seja tratado de forma individual assegurando a eficiência

dos níveis de interfaces, óleo, gás e água. A metodologia de estudo utilizada no presente trabalho comprova que as operações atuam de forma eficaz sobre o processo, zelando pela segurança e buscando os parâmetros de controles essenciais para uma produção qualitativa e segura.

PALAVRAS-CHAVE: exploração de hidrocarbonetos, separação de fases, tratamento de águas acompanhantes de hidrocarbonetos.

ABSTRACT: Hydrocarbon extraction involves raising the surface of a fluid mixture to be separated from the oil before sending it to the refinery. The other phases, only gas and water are utilized, the gas can be sent for trading or reinjected into the reservoir together with water in order to extend the static pressure field. The water produced is treated as PETROBRAS standards and environmental legislation. This water helps in cooling of process equipment and then is reinjected in the reservoir to help maintain the static pressure of the reservoir as the hoisting motor oil. The remains not used this water is dumped into the sea. The process plant equipment ensure that each compound is treated individually ensuring interfaces levels of efficiency, oil, gas and water. The study methodology used in this paper demonstrate that the operations operate effectively on the

process, ensuring the safety and seeking the parameters of essential controls for qualitative and safe production.

KEYWORDS: hydrocarbon exploitation, phase separation, treatment of hydrocarbon accompanying water.

1 | INTRODUÇÃO

A Petrobras S/A, prospecta e produz hidrocarbonetos no continente (On-Shore) e no mar (Off-Shore). Hoje a exploração Off-Shore trabalha em Lâmina de água (LDA) de até 3.000 m de profundidade. O PROCAP atende Campos petrolíferos com quase três bilhões de barris de óleo equivalentes, [PETROBRAS, 2013] ⁽⁸⁾, quantidade maior que as reservas petrolíferas nacionais comprovadas On-Shore.

O sucesso evidente do PROCAP influenciou a produção em águas profundas e ultras profundas, passando a usar plataformas semissubmersíveis desde o início dos anos 80.

A extração de petróleo é complexa, e como exemplo pode-se citar as sondas de perfuração, que hoje conseguem alcançar os depósitos do pré-sal. O presente trabalho estuda a exploração de hidrocarbonetos que se realiza na Plataforma P-51 da Petrobras focalizando a separação das fases de fluidos produzidos e seus tratamentos (Fig. 1).

A P-51 é uma plataforma do tipo semissubmersível, localizada no campo Marlim Sul, Campos, RJ e processa o petróleo extraído de rocha reservatório localizada a mais de 3.000m de profundidade, com LDA de 1.200 m. ⁽⁵⁾.

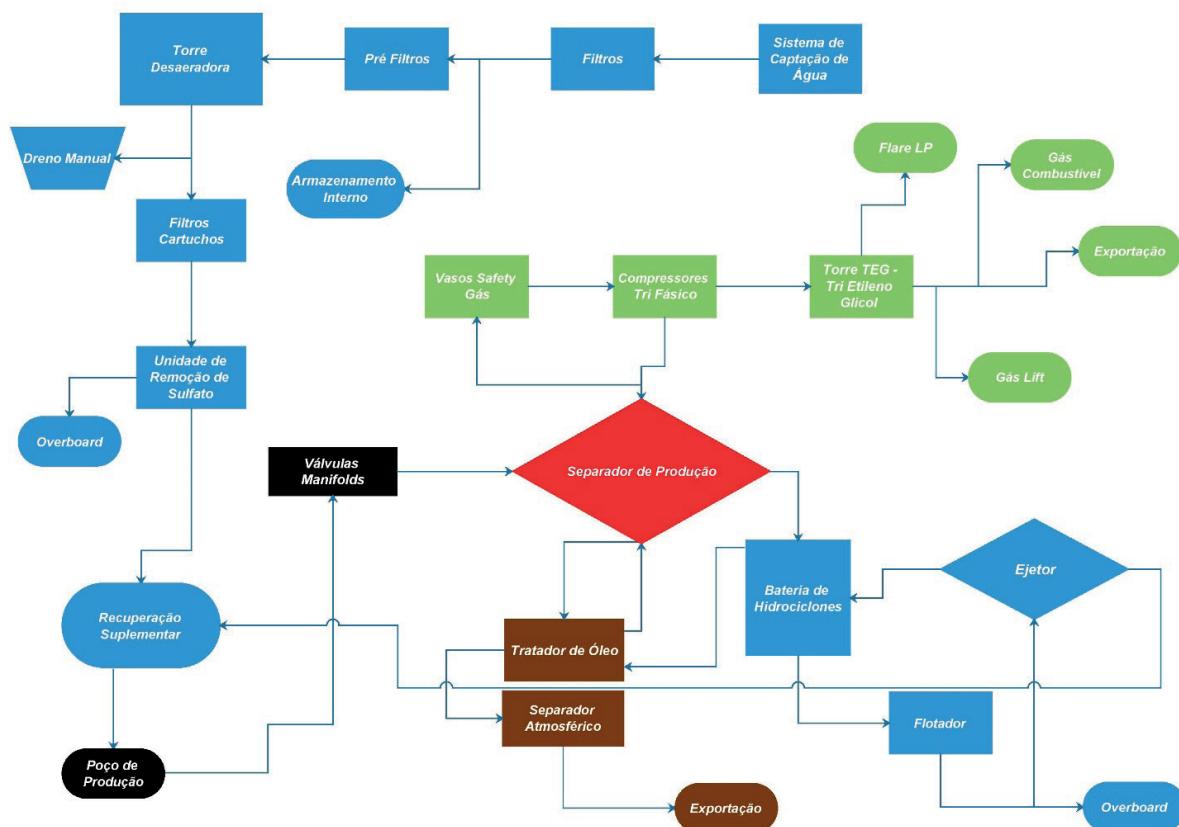


Figura1: Fluxograma E&P - Exploração/Produção. Fonte: Modificado de Petrobras S/A

A P-51 opera 10 poços produtores e 9 poços injetores, produz 180.000 (BPD – barris por dia) de óleo API 22° e 0,6% de enxofre sendo considerado de baixa densidade e fácil comercialização.

1.1 Conceito

O petróleo é formado por mistura de hidrocarbonetos, e proporções menores de S, N, O e metais. Sua origem está na decomposição não oxidante da matéria orgânica ao longo de milhões de anos. Apresenta aspecto oleoso, é inflamável, cor que varia do negro ao castanho-claro, e possui menor densidade que a água. Encontra-se em armadilhas ou trapas localizadas no interior da crosta terrestre ⁽¹⁾.

O primeiro poço produtor de petróleo foi aberto em 1859, em Pensilvânia, EUA. Com 21m de profundidade. Hoje, alguns poços ultrapassam os 6.000m. No Brasil a descoberta do petróleo aconteceu em Salvador, Bahia em 1939, num subúrbio chamado Lobato ⁽²⁾.

A produção do petróleo vem se modernizando ao longo dos anos, aproveitando os avanços tecnológicos ⁽³⁾, com técnicas que viabilizam a extração, em profundidades cada vez mais extremas ⁽⁴⁾.

2 | METODOLOGIA

A produção dos poços da P-51 tem seus níveis de variáveis controlados através de “A.N.M” (Árvore de Natal Molhada) instaladas à saída dos poços produtores para regular a produção dos reservatórios, seus níveis de variáveis serão demonstrados a seguir. (Tab.1).

Variável de Controle	Instrumentos	Set de Comando
Pressão na linha principal	PSL – 101 A; PSL – 102 A; PSL – 103 A	1.084 KPa ABS
Pressão na linha principal	PSH – 104 A; PSH – 105 A; PSH – 106 A; PSH – 107 A	1.150 KPa ABS

Tabela 1: Válvulas de Controle do Poço - Árvore de Natal Molhada (A.N. M).

O petróleo é elevado do poço à superfície através de “Risers”, tubulações de aço carbono, de 7 polegadas de diâmetro, que devem resistir à pressão da coluna de água, e suportam até 400°C⁽⁷⁾. Estes dutos específicos chegam à parte inferior da plataforma onde se conectam aos Manifolds, grupos de válvulas e sensores operados remotamente, que coletam a produção dos poços e a encaminham⁽⁶⁾ a próxima etapa do processo (Tab2).

Variável de Controle	Instrumento	Set de Comando
Pressão Swivel principal	PSH – 101 B	1.922 Kpa ABS
Pressão Swivel principal	PSHH – 102 B	2.242 Kpa ABS
Pressão Swivel principal	HS – 103 B	1.922 Kpa ABS
Pressão Swivel reserva	PSH – 101 C	1.922 Kpa ABS
Pressão Swivel reserva	PSHH – 102 C	2.242 Kpa ABS
Pressão Swivel reserva	HS – 103 C	1.922 Kpa ABS
Temperatura no Separador (Óleo)	TCV – 201	48°C
Nível no Separador (Óleo)	LSH – 202	6.380 mm
Pressão no Separador (Óleo)	PSH – 203	1.350 Kpa ABS

Tabela 2: Válvulas de Controle - Manifolds de Produção.

Nota: Todos os comandos reguladores e fechamentos são efetuados através das Válvulas da ANM.

O óleo proveniente dos conjuntos de Manifolds é então encaminhado para os Headers de Produção, dutos construídos de aço carbono com diâmetro de seis polegadas que chegam a suportar também 400°C⁽⁷⁾, essa temperatura varia de acordo com o grau API do óleo coletado e do teor de enxofre presente no composto, sendo que tem influência direta no nível corrosivo dos dutos. Os Headers de Produção direcionam o óleo para os Pré- Aquecedores, que elevam a temperatura do óleo para cerca de 48°C. Depois, o petróleo segue para o aquecedor de produção onde estão

localizados os trocadores de calor do tipo casco-tubo, sendo que a água quente sobe pressão percorre a estrutura interna destes trocadores constituída por vários tubos de pequeno calibre, o petróleo ocupará o casco que os envolve permitindo a troca de temperatura entre a água e o óleo ⁽⁶⁾.

Assim, o petróleo entra no tanque separador de produção, que controla pressão, temperatura, vazão, e nível de interfaces Óleo/Água e Gás/Óleo. Com o controle destas variáveis e através do cumprimento do tempo de residência pré-estabelecida em projeto, e da utilização do agente desmulsificante e anti-espumante adequado, garantindo que as fases, óleo, água e gás, sejam tratados individualmente nos sistemas subsequentes e enquadradas nos mais restritos padrões de qualidade ⁽⁶⁾.

O óleo resultante deste processo segue então para o tratador de óleo (Tab. 3) com a finalidade de enquadrar o teor de água e sedimentos ainda presentes e o seu teor de salinidade, para isso opera com um campo elétrico de corrente alternada como meio de desmulsionamento, este campo elétrico provoca um alongamento nas partículas de água em sua direção criando força de atração entre as gotículas próximas, enfraquecendo a película de emulsificantes naturais, assim induzindo junção resultando posteriormente na decantação das gotas de água (Tab. 4).

Variável de Controle	Instrumento	Set de Comando	Comando / Fecha
Interface (Óleo/Água)	LSLL – 306	N. Alto 1.524 mm N. Normal 781 mm N. Baixo 304 mm	Alarme Alto/Baixo LV
Temperatura (Óleo/Água)	TCV - 307	110 °C para 60 °C	Alarme Alto/Baixo
Nível do Óleo	LT - 308	N. Alto 1.524 mm N. Normal 781 mm N. Baixo 304 mm	2 Válvulas e Desenergiza os trocadores

Tabela 3: Válvulas de Controle – Tratador de óleo.

Variável de Controle	Instrumento	Set de Comando	Comando / Fecha
Pressão No Separador	PSH - 301	1.350 Kpa ABS	Val. Pré Aquecedores Val. Trocador Fecha Manifolds
Pressão No Separador	PSL - 302	880 Kpa ABS	Val. Pré Aquecedores Val. Trocador Fecha Manifolds
Nível No Separador. (Óleo)	LSHH - 303	6.380 mm	3 Válvulas Fecha Manifolds

Nível No Separador. (Óleo)	LSLL - 304	3.100 mm	3 Válvulas e Desenergiza os Trocadores de calor
Nível No Separador. (Óleo)	LT - 305	N. Alto 2.500 mm N. Médio 1.873mm N. Baixo 1.162 mm	Alarme alto/baixo LIC
Pressão No Separador. (Água)	PSH - 401	Nível Alto 75 °C Nível Normal 70 °C Nível Baixo 65 °C	Válvulas
Temperatura No Separador (Água)	TCV – 402	Nível Alto 75 °C Nível Normal 70 °C Nível Baixo 65 °C	Alarme alto/baixo LV
Nível No Separador (Água)	LSLL - 403	230 mm	Alarme alto/baixo TV
Nível No Separador (Água)	LT - 404	N. Alto 1.626 mm N. Médio 451 mm N. Baixo 230 mm	Alarme alto/baixo TV
Alívio de Pressão (Gás)	PSL - 501	ND	Válvulas e Bombas

Tabela 4: Válvulas de Controle – Separador de Produção.

O óleo que resulta do tratamento no tratador de óleo é resfriado em um sistema de trocador de calor do tipo placas paralelas, onde o fluido de resfriamento é o próprio petróleo, após esse resfriamento de 110 °C, para cerca de 60 °C, o óleo segue então para o separador atmosférico (Tab.5) ou separador gravitacional, estágio final de estabilização do óleo. Após esta separação o óleo é enviado para a estação de bombeamento onde será fornecida energia suficiente para o escoamento do petróleo produzido ⁽⁶⁾.

Variável de Controle	Instrumento	Set de Comando	Comando / Fecha
Pressão no Separador Atmosférico	PSHH – 309	151 Kpa ABS	LC
Nível de Óleo	LSHH - 3010	1.945 mm	Válvulas de Bloqueio, Manifolds, Bombas de Injeção e Produção de Gás lift
Nível do Óleo	LSLL - 3011	305 mm	Válvulas de Bloqueio, Manifolds.
Nível do Óleo	LT - 3012	N. Alto 1.850 mm N.Normal 1788 mm N. Baixo 608 mm	Alarme Alto/Baixo LV
Nível do Óleo	PT – 3013	116 Kpa ABS	Alarme Alto

Pressão de Vazão do Óleo	FCV – 3014	ND	Válvulas de Bloqueio, Manifolds.
Pressão de Descarga Bomba de Transferência	PSL – 3015	181 Kpa ABS	Válvulas de Bloqueio, Manifolds.
Pressão de Descarga Bomba de Transferência	PSH - Bomba	580 Kpa ABS	Válvulas de Bloqueio, Manifolds, Bombas de Injeção e Produção de Gás lift
Nível do Óleo no Separador Atmosférico	LSLL - 3016	1.945 mm	Válvulas de Bloqueio, Manifolds, Bombas de Injeção e Produção de Gás lift

Tabela 5: Válvulas de Controle - Separador atmosférico.

Ainda no separador de produção é possível acompanhar também os estágios de processamento do gás que precisa ser comprimido e desidratado para ser utilizado, após sair do separador de produção o gás carrega em seu composto uma quantidade de líquido que precisa ser retirado antes de chegar ao conjunto de compressores, o local desta separação é o vaso chamado de safety gás (Tab. 6), capaz de operar 6.000,000m³/dia de gás e separar até 90m³/dia de líquido, este vaso tem por finalidade minimizar a possibilidade de arraste de líquido para os compressores, evitando danos. Os compressores possuem três estágios de compressão, compostos por um resfriador de gás e um vaso para separação do condensado formado após a compressão e resfriamento do gás, sendo este condensado recuperado e enviado novamente para o separador de produção, o gás do último estágio de compressão após o resfriamento segue para a torre de desidratação de gás conhecido como torre de TEG, trata-se de uma torre de absorção de água através do Tri Etileno Glicol como fluido de absorção, esta operação é maximizada pela redução da temperatura e aumento da pressão, sendo que todo o sistema de controle da torre foi projetado de forma que o gás efluente da torre de TEG esteja suficientemente desidratado e que ao sair da torre de TEG possa ser exportado ou para ser consumido internamente, seja como gás combustível ou como gás lift e o que sobra é queimado através do Flair LP, com a finalidade de evitar possíveis danos ⁽⁶⁾.

Variável de Controle	Instrumento	Set de Comando	Comando / Fecha
Pressão de Alívio (Gás)	PSH – 502	639 Kpa ABS	Válvulas
Pressão Jusante 1º Redutora	PSL – 503	7.370 Kpa ABS	Válvulas de Pressão
Pressão Jusante 1º Redutora	PSH – 504	6.766 Kpa ABS	Válvulas de Pressão
Temperatura (Gás/Condensado)	TCV – 505	70°C	Alarme Alto
Temperatura de saída (Gás)	TSL – 506	70°C	Válvulas, Bombas, Alarme Alto.
Pressão de Vazão (Gás)	FCV – 507	1.053 Kpa ABS	Válvulas, Produção Gás Lift, Bombas.

Pressão no Retorno (Condensado)	PSL – 601	1.575 Kpa ABS	Válvulas, Bombas
Pressão no Retorno (Condensado)	PSH – 602	890 Kpa ABS	Válvulas, Bombas

Tabela 6: Válvulas de Controle – Vasos Safety Gás.

No separador de produção ainda é possível controlar o nível de estabilização da água, que ao sair do separador de produção ainda traz em sua composição um pouco de óleo que precisa ser separado da água. O líquido a uma temperatura de cerca de 110 °C entra em uma bateria de hidrociclones, operação que tem como objetivo remover parte do óleo ainda presente na água e recicla-lo para o sistema de tratamento de óleo, então já quase isenta de óleos e graxas a água ajuda a aquecer o óleo antes de entrar no flutador, equipamento responsável pelo tratamento final da água produzida, sendo que seu descarte para o mar acontece com teor de óleo e graxa menor que 15 PPM e temperatura máxima de 40°C, diminuindo o impacto ambiental ⁽⁶⁾.

A recuperação suplementar que acontece através de poços injetores, opera com o suporte do sistema de captação de água do mar que acontece por meio de bombas submersíveis de elevação com capacidade de captar até 180.000m³/dia, que passa por pré-filtros para remoção de partículas superiores a 80 Micras, parte da água recolhida do mar 45.000m³/dia entra então na torre desaeradora onde em um processo de remoção físico-químico do oxigênio é submetida a um vácuo, para complementar o tratamento da água de injeção a mesma passa por filtros do tipo cartuchos, para remoção de sólidos maiores que cinco micras, após esta etapa a água de injeção e enviada para a unidade de remoção de sulfato que tem como objetivo remover sulfato naturalmente presente na água do mar, 2800 PPM, reduzindo seus teores para valores menores que 100 PPM ⁽⁶⁾.

Variável de Controle	Instrumento	Comando / Fecha
Pressão de Segurança na linha	PSV – 701	Válvulas
Controle de fluxo (Bomba)	FCV – 702	Válvulas
Controle de fluxo (armazenamento)	FCV- 703	Válvulas, desenergiza trocadores.
Controle de Alta Pressão (Desaeradora)	PSH – 704	Válvulas
Controle de fluxo (Dreno Manual Filtros)	FCV- 705	Válvulas, Bombas, Filtros.
Controle de fluxo (Bombas de Injeção)	FCV- 706	Válvulas, Bombas, Filtros.

Tabela 7: Válvulas de Controle – Sistema de Captação de água.

Então água tratada e filtrada com baixa concentração de sulfato é encaminhada para as bombas de injeção e daí para os poços produtores, com vazão controlada com a finalidade de manter os níveis de pressão nos reservatórios, denominada recuperação suplementar. O restante da água captada e tratada é utilizado principalmente para

resfriamento dos equipamentos do processo, geração de hipoclorito e geração de água potável (6).

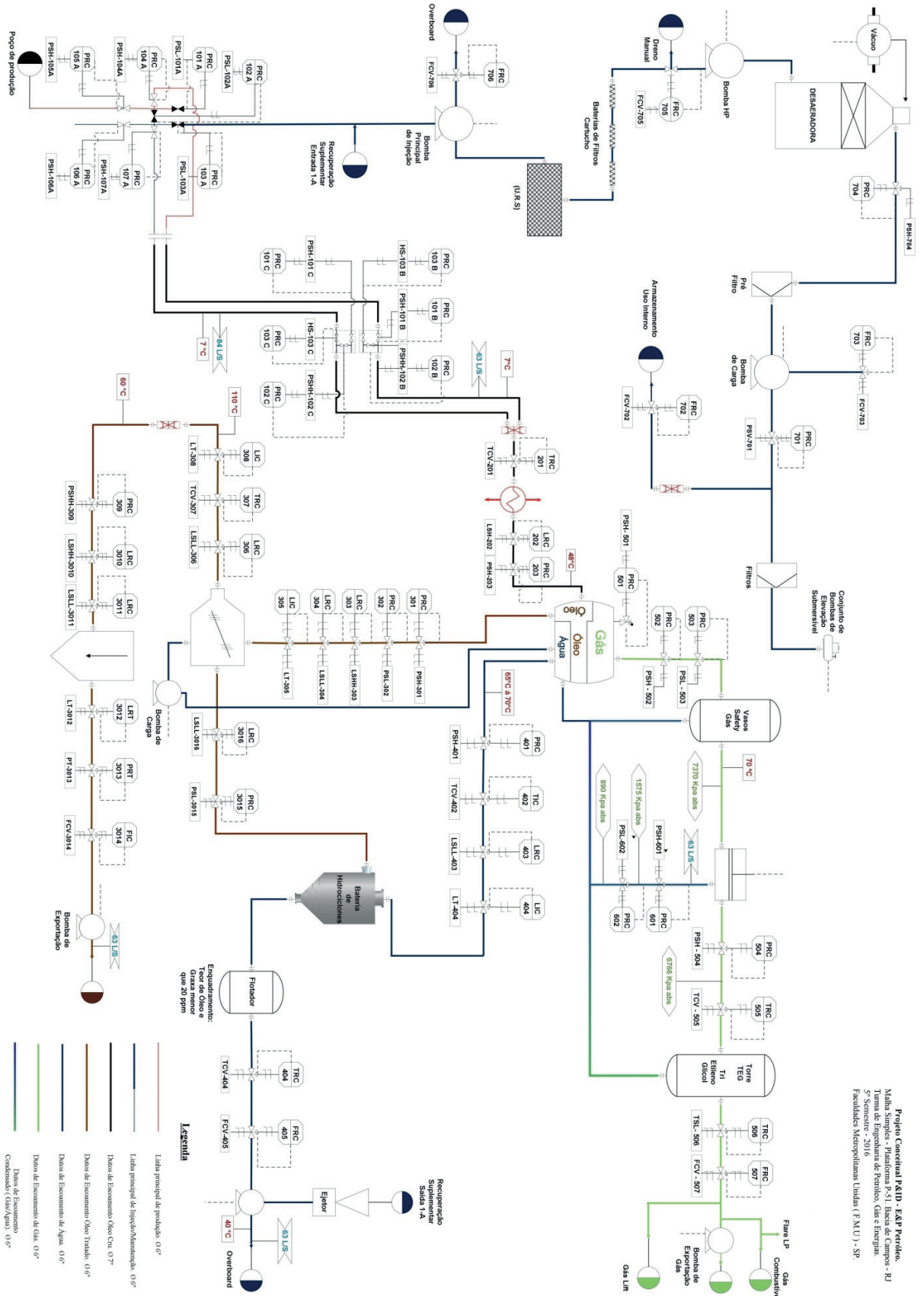


Figura 2: Malha Simplificada - Instrumentação Técnica.

CONCLUSÃO

Os levantamentos realizados neste trabalho procuraram deixar simplificado o sistema do processo de exploração e produção Off-Shore para ser compreendido por estudantes e outros interessados sobre o assunto, principalmente sobre a água produzida, onde a demonstração do seu fluxo tornou necessária a apresentação da instrumentação básica de uma malha simplificada.

Como resultado, chegamos a uma simplificação do fluxograma P&ID das condições físicas presentes na exploração e na produção de petróleo a partir de uma plataforma offshore, no caso a P-51 e dos desenvolvimentos tecnológicos necessários para as condições finais adequadas, contudo salientamos que as técnicas demonstradas no trabalho mostram seu desenvolvimento básico das instrumentações exigentes para o processo, como bombas, válvulas, dutos entre outros, nota-se que a obrigatoriedade do desenvolvimento tecnológico tem início a partir do instante em que as áreas operacionais junto à equipe exploradores nas plataformas e os pesquisadores nos centros de pesquisa tomam ciência das barreiras tecnológicas existentes em novas áreas de exploração ou de produção petrolífera. Fácil identificar que o desenvolvimento de novas tecnologias no decorrer dos tempos, ajudou a Petrobras a alavancar a produção de petróleo off - shore em território nacional e assim ser mais competitiva mundialmente, entretanto, precisamos ainda que o governo crie uma legislação de domínio público, que incentive cada vez mais os estudos, pois, as técnicas serão constantemente aperfeiçoadas, sempre buscando o desenvolvimento contínuo, provisionando possíveis perdas ou danos do setor.

Ainda assim, necessitamos de políticas sérias, com responsabilidade e compromisso social, sendo que, históricos anteriores do setor de O/G mostraram um crescimento que possibilitou a alto-suficiência econômica de diversas regiões, como por exemplo, a Cidade de Macaé- RJ, com seu crescimento expressivo.

A crise econômica momentânea a qual passamos, favorece a possibilidade futura de um aumento contínuo da produção, possibilitando a criação de mais empregos e comercialização do mesmo.

Se observarmos o fluxo de exploração e produção da plataforma em suas distintas fases minuciosamente identificarão lacunas com falta de informações, fortalecidas pela (LAI – Lei de Acesso a Informação), que dificultam o acesso a estudos sobre as Plataformas, alegando como motivo o segredo industrial.

O ponto positivo do estudo ficou por conta da equipe embarcada que forneceu dados que contribuíram de forma sucinta e abrangente para a elaboração e nos proporcionar um entendimento superficial sobre as operações.

O ponto negativo ficou por conta dos dados solicitados à Petrobras e que não nos foram repassados, alegando o motivo mencionado anteriormente, dados estes que contribuiriam de forma precisa para melhor desenvolvimento do assunto abordado.

Para concluir repito que, o governo deve criar legislações através de política

públicas que incentive ou favoreçam os estudos, isso contribuirá com os avanços tecnológicos da estatal cada vez mais, afinal, temos empenho, vocação e recurso natural. Precisamos de uma contra partida governamental que apoie a classe estudantil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, as Faculdades Metropolitanas Unidas- FMU SP por estar sendo a responsável pela minha formação acadêmica e por todo conhecimento repassados ao longo destes dois anos de graduação, à oportunidade de aumentar nossos conhecimentos através de professores e orientadores, sempre prontos a sanar qualquer dúvida que nós tenhamos. Agradecemos imensamente aos nossos orientadores, Guillermo Ruperto Martín-Cortés e Lázaro de Assis Macedo Jr, que através de sua dedicação e comprometimento pelo ensino nos despertou o interesse na condução deste trabalho; e ao Senhor Paulo Vitor da Costa Soares, Gerente Setorial da Plataforma pelo profissionalismo, experiência e disponibilidade em nos atender durante seus dias atribulados de trabalho. A forma conjunta de interação com estes profissionais nos fez entender a importância da visão acadêmica integrada com os processos operacionais reais em relação aos problemas do dia a dia na unidade operante. Muito obrigado a todos!

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA Nacional de Energia Elétrica ANEEL Atlas de Energia Elétrica do Brasil.

2. Ed. Brasília: ANEEL, 2005. 111 p.v. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo(2).pdf)> Acesso em: 05 ago. 2015.

A origem da indústria petrolífera. ND. Disponível em: <<http://www.clickestudante.com/a-origem-da-industria-petrolifera.html>>. Acesso em: 05 ago. 2015.

Extração e processamento.

Disponível em: <<http://www.galpenergia.com/PT/investidor/ConhecerGalpEnergia/Os-nosso.aspx>>. Acesso em: 29 set. 2015.

Apostila petróleo gás e petróleo. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/dryanosilva/apostila-de-gas-e-petroleo>> Acesso em 11 ago. 2015.

Bacia de Campos. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-campos.htm>>. Acesso em 05 ago. 2015.

TELLES, Silvana Vichnevski. [Em comunicação privada] Protocolo SIC Petrobras Nº 06873/2015. [mensagem pessoal privada] Mensagem recebida por:<sic@petrobras.com.br>. Em: 13/10/2015.

TELLES, Pedro Carlos da Silva. 1925 Tubulações Industriais: Materiais, projetos, montagem - 10ª edição- (reimpresso). -Rio de Janeiro: LTC. 2013.

Tecnologia para ir além. Disponível em: <<http://relacionamento.petrobras.com.br/otc2013/Tecnologia>> Acesso em 11 ago.2015.

GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA PERFURAÇÃO OFFSHORE

Bianca de Couto Dantas Romualdo

Universidade Federal de Campina Grande
– Centro de Ciências e Tecnologia/Unidade
Acadêmica de Engenharia de Petróleo
Campina Grande – Paraíba

Lúcia Maria de Araújo Lima Gaudêncio

Universidade Federal de Campina Grande
– Centro de Ciências e Tecnologia/Unidade
Acadêmica de Engenharia Química
Campina Grande – Paraíba

RESUMO: A crescente atividade de exploração e produção de petróleo e gás no ambiente marinho brasileiro tem despertado preocupação com o gerenciamento dos resíduos gerados pela perfuração, especialmente no que diz respeito aos cascalhos e aos fluidos de perfuração. Com a abertura do mercado brasileiro à novas empresas de capital estrangeiro e nacional para atuação na indústria do petróleo, a legislação ambiental se tornou mais rigorosa e para o caso *offshore*, ao longo dos anos, a regulamentação ambiental se tornou mais específica levando em conta particularidades da atividade de exploração e produção de petróleo e gás no ambiente marinho. O licenciamento ambiental é uma etapa que precede as atividades de exploração e produção e exige estudos e relatórios elaborados pelas empresas operadoras para o diagnóstico da

área de influência do empreendimento e efeitos das suas atividades no meio físico, biótico e socioeconômico, além de apresentar medidas mitigadoras dos impactos negativos. Entre as medidas mitigadoras está o Projeto de Controle da Poluição (PCP), documento que deve incluir o tratamento e a destinação final adequados dos resíduos, efluentes e emissões atmosféricas gerados. A efetividade do gerenciamento dos resíduos da perfuração *offshore* depende, principalmente, da correta classificação dos mesmos. No Brasil a NBR 10004/2004 é a norma utilizada para essa classificação. Ao final o trabalho apresenta dados referentes ao gerenciamento de resíduos sólidos gerados nas atividades da Petrobras, obtidos através do Relatório de Sustentabilidade da Petrobras, relativo ao ano de 2017.

PALAVRAS-CHAVE: Gerenciamento de resíduos, legislação ambiental, perfuração *offshore*.

ABSTRACT: The growing activity of oil and gas exploration in the Brazilian marine environment has raised concern about the management of the waste generated by the drilling, especially with respect to cuttings and drilling fluids. With the opening of the Brazilian market to new foreign and domestic companies for the oil industry, Environmental Legislation has become more rigorous. Environmental licensing is a

step prior to Exploration and Production activities and requires studies and reports by interested companies that diagnose the area of influence of the enterprise and the effects of the activities, in addition to recommending mitigating actions. Among these actions is the Pollution Control Project (PCP), whose scope includes the appropriate final destination of the waste, effluents and atmospheric emissions. The effectiveness of waste management generated in offshore drilling depends, mainly, on its correct classification. In Brazil, the NBR 10004-2004 is the standard used to classify these wastes. At the end, the paper presents data related to the management of solid waste generated in Petrobras activities, obtained through Petrobras' Sustainability Report for the year 2017.

KEYWORDS: Waste Management, Environmental License, Offshore Drilling.

1 | INTRODUÇÃO

Embora atualmente haja um crescimento das tecnologias de fontes renováveis, o petróleo ainda se mantém como o principal combustível usado em diversos segmentos do mercado, mesmo diante dos diversos prejuízos ao meio ambiente.

Em se tratando de ambiente *offshore*, os potenciais riscos ao meio ambiente são agravados, quando as atividades ocorrem em regiões de elevada sensibilidade ambiental, além de produzirem um volume maior de resíduos quando comparadas aos campos terrestres (*onshore*). O volume de resíduos decorre da exigência de auto-suficiência das plataformas marítimas, uma vez que operam distantes da costa, devendo dispor de infraestrutura suficiente e adequada para prover serviços e utilidades tais como: energia elétrica, energia térmica, serviços médicos, telecomunicações, etc. (MARTINS et al., 2008).

Os resíduos sólidos decorrentes das atividades nas plataformas, levantados pela CGPEG/IBAMA são, principalmente resíduos oleosos, metal não contaminado, resíduos contaminados e resíduos não passíveis de reciclagem. Os resíduos normalmente são distribuídos em grupos, afim de que seja realizado o seu gerenciamento de forma eficiente. O processo de classificação de resíduos envolve, conforme a NBR 10004, a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com a listagem de resíduos e substâncias constantes nesta mesma norma, cujo impacto à saúde e ao meio ambiente seja conhecido (ABNT, 2004).

No ano de 2008, por meio da Nota Técnica da Coordenação Geral de Petróleo e Gás do IBAMA nº 08, a CGPEG/IBAMA definiu diretrizes e procedimentos para a elaboração do Projeto de Controle da Poluição (PCP), que apresenta as premissas e os procedimentos para a implementação do PCP, exigido no processo de licenciamento ambiental de empreendimentos marítimos de exploração e produção de petróleo e gás. No entanto, a falta de definição de um modelo a ser seguido pelas empresas gerava

documentos com informações desnecessárias, acarretando falta de efetividade e/ou eficiência na implementação do referido Projeto. Por este motivo a CGPEG/IBAMA realizou em 2011, a sua revisão, propondo uma Nota Técnica com inovações e ajustes.

Neste trabalho é feita uma análise do gerenciamento e disposição final dos resíduos sólidos da atividade de perfuração marítima, apresentando aspectos relevantes do processo. São apresentadas e discutidas também as novas diretrizes da CGPEG/IBAMA, que têm o objetivo de orientar as empresas na elaboração do plano de gerenciamento dos resíduos sólidos gerados pelas suas atividades.

2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Atividade De Perfuração *Offshore*

A perfuração de um poço é uma atividade necessária para a confirmação da existência de hidrocarbonetos em uma área que já passou por levantamentos de dados sísmicos. Quando a perfuração é realizada no mar, demanda um esforço de engenharia maior, uma vez que os reservatórios encontraram-se a grandes profundidades e o meio apresenta obstáculos tais como lâmina d'água, movimento de ondas, correntes e ventos.

A plataforma ou navio é rebocado até a locação e, uma vez no local, é ancorado no fundo do mar ou se estabiliza por meio de equipamentos de posicionamento dinâmico. Na atividade marítima de perfuração utiliza-se um *riser*, tubo condutor de grande diâmetro, que estabelece a comunicação entre o poço, localizado abaixo do assoalho marítimo e a plataforma na superfície e por onde circula o fluido de perfuração e ocorre o retorno do cascalho. O *riser* guia a coluna de perfuração e os revestimentos da plataforma até o poço (SCHAFFEL, 2002). O movimento da broca de perfuração sobre as formações gera os cascalhos da perfuração que devem ser retirados do poço. Esses resíduos devem ser tratados e encaminhados para uma destinação final ambientalmente adequada. A fim de promover a perfuração de forma efetiva, usa-se o fluido de perfuração, que possui várias funções, dentre as quais, permitir a retirada dos cascalhos, mantendo a pressão no interior do poço adequada de forma a evitar erupções e descontroles.

Pode-se, portanto, identificar dois principais tipos de resíduos gerados na atividade de perfuração: os fluidos de perfuração, que devem circular em um sistema fechado que não permita perdas para o exterior e os cascalhos, resultantes da ação da broca nas formações do subsolo.

2.2 Fluido de Perfuração

O fluido de perfuração, também chamado de lama de perfuração, é uma mistura de fluídos e sólidos usada em operações de perfuração. O fluido atua como um componente de grande importância durante o desenvolvimento da atividade

de perfuração, apresentando diversas funções, dentre as quais (SANTOS, 2012): transmitir energia hidráulica às ferramentas de perfuração; controlar a corrosão das ferramentas de perfuração; carrear os cascalhos para a superfície; manter os cascalhos em suspensão numa parada de circulação; exercer pressão hidrostática para equilibrar o poço e minimizar o impacto ambiental.

A classificação mais comum dos fluidos de perfuração é feita de acordo com a sua base, podendo ser classificados como: fluido à base de água, fluido à base de óleo, fluidos sintéticos e fluido à base de ar.

Os fluidos a base de água são formados pela água pura com ou sem a adição de sais (THOMAS, 2001). São relativamente mais baratos quando comparados aos fluidos de base óleo, porém apresentam a desvantagem de causar danos a formações rochosas sensíveis ou simplesmente não serem adequados em função da elevada capacidade de encharcar as formações (SANTOS, 2012).

Em situações em que o fluido de base água não se mostra adequado é necessária a utilização de fluidos de perfuração à base de óleo. Infelizmente, ao mesmo tempo em que ganham em desempenho, os fluidos à base de óleo são prejudiciais ao meio ambiente, quando descartados no mar. São altamente tóxicos e a sua biodegradação ocorre lentamente nas condições anóxicas, encontradas no ambiente submarino (DURRIEU *et al.*, 2000).

Os fluidos sintéticos são alternativas tanto para ambientes em que os fluidos de base água não apresentam bom desempenho, quanto os fluidos de base óleo que agregam várias restrições ambientais. Os fluidos sintéticos apresentam menor toxicidade e menor produção de volume de resíduos. Apesar de serem mais caros ainda são mais vantajosos em diversas situações (PIRES, 2010).

Os fluidos a base de ar são muito pouco utilizados, recomendando-se seu uso para algumas situações específicas.

2.3 Impactos ambientais da atividade de perfuração offshore

A Resolução CONAMA nº 01, de 23 de janeiro de 1986, define impacto ambiental como a alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia, resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a população e/ou o meio ambiente.

Visto que a extração de petróleo interfere no meio ambiente, é inquestionável a geração de impactos ambientais. No entanto, apesar dos inúmeros impactos negativos que essas atividades acarretam, existem também os impactos positivos da atividade como grandes volumes de negócios, que agregam oportunidades de empregos, geração de rendas e capacitação.

Os impactos resultantes da perfuração se dão sobre a biota, sobre o meio físico e sobre o meio antrópico e são classificados de acordo com sua interferência no meio, ocorrendo na área de influência direta e indireta da atividade (SCHAFFEL, 2002).

Merecem atenção maior os impactos citados no Quadro 1, por se tratarem de

impactos provenientes dos resíduos que são o foco principal desse estudo.

Meio	Impactos	Descrição
Físico	Geração e descarte de cascalho	Pode provocar morte por asfixia ou soterramento de espécies bentônicas
	Descarte de fluido de perfuração	Intoxicação por contaminação dos componentes do fluido de perfuração
	Geração e descarte de efluentes domésticos	Enriquecimento da água marinha com nutrientes, que serão usados pelas comunidades bentônicas.
	Geração e descarte de resíduos alimentares	Podem ser aproveitados como alimento pelos peixes.
	Descarte de resíduos oleosos	Faixa de descarte: taxa máxima de 20 ppm.
	Má disposição de resíduos sólidos contaminados	
Biótico	Destruição de Ecossistemas	Aumento da turbidez, o que influencia na fotossíntese dos organismos fitoplanctônicos, fontes de alimento para os zooplânctons. Morte de organismos bentônicos por soterramento devido aos cascalhos descartados.
Antrópico	Aumento da demanda por áreas para destinação final de resíduos sólidos	Procura de alocação em terra para disposição dos resíduos.
	Interferência na pesca	Alteração no pescado, seja pelo risco de acidentes e vazamentos ou em relação à área delimitada para a pesca junto às plataformas de petróleo, que corresponde, segundo determinação legal, a um raio de 500m em torno da plataforma.

Quadro 1 – Principais impactos ambientais causados por resíduos sólidos

Em vista do grande impacto que a exploração de petróleo exerce sobre o ambiente, torna-se obrigatório um processo de licenciamento ambiental, que exige a implementação de medidas minimizadoras dos impactos negativos. O próximo tópico abordará a legislação brasileira do setor de exploração e produção de petróleo e do gás natural.

3 | LEGISLAÇÃO BRASILEIRA DO SETOR DE ÓLEO E GÁS

3.1 Marco regulatório do setor de óleo e gás e a inserção da variável ambiental

A partir de 1997, com a edição da Lei nº 9.478, foi criada a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), como autarquia do governo federal, vinculada ao Ministério de Minas e Energia, com a finalidade de regular a indústria do petróleo, gás natural e dos biocombustíveis.

Uma das atribuições da ANP diz respeito à concessão de áreas para exploração e produção de petróleo e gás, por meio de processo licitatório, na modalidade leilão,

denominado Rodada de Licitação. Coube à ANP a responsabilidade de estudar as bacias sedimentares brasileiras e, orientada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), selecionar as áreas com atratividade para a exploração de hidrocarbonetos e ofertá-las nos leilões. Desde 1998 quando ocorreu a 1ª Rodada de Licitação promovida pela ANP, até hoje, ocorreram 15 leilões na modalidade de concessão, onde foram licitadas áreas localizadas em bacias terrestres e marítimas. Foram ainda realizados 5 leilões de áreas do pré-sal, as quais seguem o modelo de contrato partilha de produção, de acordo com a Lei nº 12.351/2010.

Inicialmente, o processo de licitação promovido pela ANP não previa procedimento sistemático de avaliação das questões ambientais das áreas ofertadas nos leilões. O IBAMA, como órgão ambiental federal, apenas era solicitado a emitir pareceres a respeito da viabilidade ambiental das áreas em oferta, sem orientação regulamentar.

Em 2003, um caso intrigante fez com que se despertasse para a necessidade de estabelecimento de uma legislação que diminuísse a fragilidade do processo, no que diz respeito à variável ambiental. O CNPE, por meio da Resolução nº 08/2003, determinou, no seu inciso V, do artigo 2º, que a ANP, na implementação da política nacional de produção de petróleo e gás, deveria:

V - selecionar áreas para licitação, adotando eventuais exclusões de áreas por restrições ambientais, sustentadas em manifestação conjunta da ANP, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA e de Órgãos Ambientais Estaduais.

O caso que levou à decisão de publicação da resolução CNPE nº 03/2003, ocorreu após a realização da 4ª Rodada de Licitações, realizada em 2002. Nesta licitação o bloco marítimo, BM-ES-20, localizado na bacia sedimentar Espírito Santo – mar, foi arrematado pela empresa americana *Newfield*, que realizou esforços exploratórios por 3 anos na área concedida. No entanto, em 2006, após a operadora ter desenvolvido parte do seu Programa Exploratório e cumprido as exigências contratuais junto à ANP, o IBAMA indeferiu a licença ambiental para a realização de campanha exploratória na área sob concessão. O resultado foi alvo de disputa judicial na Corte Internacional, com posterior pagamento de indenização, pelo governo brasileiro, à empresa americana, no valor de R\$ 5,38 milhões. (BRASIL ENERGIA, 2012). A partir de então, ficou estabelecido que, antes da realização do leilão, todas as áreas em estudo deveriam ser analisadas pelos órgãos ambientais competentes que por meio de pareceres técnicos, orientam sobre a viabilidade ambiental das atividades de E&P, podendo solicitar a retirada de áreas que apresentem restrições ambientais severas. Vale destacar que este processo apenas orienta a oferta de área, sem, no entanto, dispensar o licenciamento ambiental de cada atividade que se realizará após a concessão.

Em 2017, o CNPE revogou a Resolução nº 08/2003, por meio da nova Resolução nº 07/2017, que estabelece a política de exploração e produção de petróleo e gás

natural, definindo suas diretrizes e orientando o planejamento e a realização das licitações.

Vale ressaltar também a Portaria Interministerial MMA/MME nº 198, de 2012, que institui a Avaliação Ambiental de Área Sedimentar (AAAS), como processo de avaliação, baseado em estudo multidisciplinar, de abrangência regional (EAAS) para subsidiar o planejamento estratégico das rodadas de licitação. A AAAS indicará a classificação de aptidão das áreas com vistas à outorga dos blocos exploratórios de petróleo e gás natural. Até o presente, no entanto, o novo modelo ainda não foi adotado, mesmo já tendo sido lançado 2 editais para realização da EAAS, um da bacia terrestre do Solimões e outro que abrange as bacias marítimas de Sergipe-Alagoas e Jacuípe.

3.2 Legislação ambiental brasileira para o licenciamento das atividades de e&p de petróleo e gás

A Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA), instituída por meio da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, definiu licenciamento ambiental como um dos instrumentos de gestão da PNMA. O IBAMA define o licenciamento como o procedimento da administração pública exercer o necessário controle sobre as atividades humanas que interferem nas condições ambientais (IBAMA, 2018).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução nº 23, de 7 de dezembro de 1994, instituiu procedimentos específicos para o licenciamento das atividades de exploração de óleo e gás natural. A partir de então, os relatórios e/ou estudos solicitados ao empreendedor seriam baseados em Termos de Referência (TR), emitidos pelo órgão ambiental, para a orientação da elaboração dos estudos ambientais. As licenças emitidas em acordo com esta resolução apresentam prazo de validade, podendo o órgão ambiental competente renová-las a pedido do empreendedor, no prazo estabelecido em legislação pertinente, conforme a Resolução CONAMA nº 23/1994.

Em 1997, o CONAMA publica a Resolução nº 237, que apresenta as etapas do processo de licenciamento ambiental, prevendo a realização de audiências públicas, quando cabível, de acordo com a regulamentação pertinente. A Resolução nº 237/1997 entra no mérito de prazos, estabelecendo o prazo máximo de 6 meses para a análise dos estudos ambientais apresentados e emissão da licença pelo órgão ambiental, estendidos a 12 meses em caso de exigência de EIA/RIMA. A Resolução estabelece ainda que o órgão ambiental poderá solicitar complementações e esclarecimentos, caso haja pertinência. O empreendedor deverá, segundo a mesma legislação, atender aos pedidos de esclarecimentos e complementações do órgão ambiental, no prazo máximo de 4 meses, a contar do recebimento da notificação (SCHAFFEL, 2002).

A Lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000, no seu artigo 20 estabelece que “A descarga

de resíduos sólidos das operações de perfuração de poços de petróleo será objeto de regulamentação específica pelo órgão federal de meio ambiente”. Desta forma, coube ao IBAMA definir, os procedimentos cabíveis para a gestão dos resíduos gerados na perfuração *offshore*.

A partir de 2012, com a publicação da Portaria MMA nº 422, de 26 de outubro de 2011, os prazos e procedimentos do licenciamento ambiental das atividades de sísmica, perfuração, produção e escoamento da produção de petróleo e gás no ambiente marinho e em zonas de transição terra-mar passaram a ser regulamentados por este novo diploma legal. Desta forma, toda e qualquer licença que autoriza uma dessas atividades deve obedecer às etapas previstas na norma.

3.3 Identificação e Classificação dos Resíduos Gerados na Perfuração *Offshore*

A fim de compreender as questões ambientais associadas à perfuração *offshore* é necessário conhecer a tipologia e os volumes dos resíduos provenientes desta atividade, bem como daqueles decorrentes da presença da tripulação na plataforma.

Entre os resíduos gerados durante a perfuração estão o fluido de perfuração, os cascalhos, os cimentos e seus aditivos, as emissões atmosféricas, o esgoto sanitário, os resíduos alimentares, as águas oleosas e a água de resfriamento, as carepas de tintas, os abrasivos de jateamento, as sucatas metálicas, o lixo comum, os vidros em geral, os resíduos provenientes do processo de corrosão, entre outros (MARTINS, 2008).

Os cascalhos são fragmentos de rochas originários da trituração feita pela broca de perfuração. O volume de cascalho gerado por um poço varia de acordo com sua profundidade, diâmetro, características geológicas das formações perfuradas e do tipo de fluido utilizado. O tipo do fluido de perfuração influencia diretamente o comportamento do cascalho após seu descarte no mar (SCHAFFEL, 2002). O cascalho é um resíduo que desperta a preocupação do órgão ambiental, em função do volume gerado e do grau de impacto que pode causar ao ambiente marinho caso venha a ser ali descartado. Nas licenças de operação de perfuração emitidas pela CGPEG/IBAMA, normalmente, está presente um condicionante que restringe o descarte deste resíduo no mar, como forma de diminuir os impactos.

O Quadro 3 apresenta a tipologia de resíduos de perfuração, a fonte geradora e a sua classificação de acordo com a NBR 10004, após a sua atualização em 2004.

O objetivo desta Norma é classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.

Resíduo	Fonte Geradora	Classificação
Fluidos de Perfuração – base aquosa (descarte no mar)	Recuperação de fluido, lavagens de tanques de fluidos.	Classe I
Cascalhos (descarte no mar)	Trituração da formação pela broca	Classe II-A

Fluidos de base não aquosa	Limpeza esporádica de tanques das empresas de fluidos	Classe I
Cascalho contaminado	Operação de Perfuração	Classe I
Resíduo alimentar desembarcado	Refeições da tripulação embarcada	Classe II-A
Lubrificantes/produtos de motores e equipamentos	Maquinário	Classe I
Soldagens/reparos mecânicos	Manutenção	Classe II-B
Produtos químicos/resíduos contaminados de óleo	Operação de perfuração	Classe I

Quadro 3 - Classificação dos resíduos da perfuração *offshore*, segundo a NBR 10004.

Tal classificação considera a classe I, para resíduos perigosos, e a Classe II, resíduos não perigosos. Essa última ainda sendo subdividida em A – Não inertes e B – Inertes.

3.4 O Projeto de Controle da Poluição

Diante da preocupação ambiental demonstrada por vários países e instituições, medidas mitigadoras de impactos ambientais são criadas para promover a sustentabilidade de atividades danosas ao meio.

Assim, em 2008 a CGPEG, por meio da Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA nº 08 criou o Projeto de Controle da Poluição (PCP), como instrumento de apoio à gestão dos resíduos gerados nas atividades de exploração e produção de petróleo e gás *offshore*. Este instrumento, definido como parte das medidas mitigadoras, apresenta as premissas e as diretrizes para a sua elaboração e implementação.

O Projeto de Controle da Poluição (PCP) é exigido como um dos condicionantes da licença ambiental das atividades de E&P de petróleo e gás *offshore*.

O PCP é composto por um conjunto de procedimentos, tanto a bordo, nas unidades marítimas e nas embarcações de apoio, quanto fora delas, de modo a buscar a minimização da poluição advinda da geração de resíduos a bordo, de sua disposição em terra, do descarte de rejeitos no mar e das emissões atmosféricas (IBAMA, 2008).

O objetivo do PCP é gerar o mínimo possível de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões atmosféricas; reciclar o máximo possível dos resíduos desembarcados; proceder à disposição final adequada; buscar procedimentos que minimizem a poluição gerada pelas emissões atmosféricas e demais resíduos e aprimorar os procedimentos já estabelecidos. Para tanto, o Norma define procedimentos de identificação e classificação dos rejeitos gerados pelas atividades de perfuração, definindo o tratamento e disposição final adequados para cada tipo e garantindo que ações adequadas sejam tomadas para o controle da poluição gerada pela atividade.

O efeito cumulativo dos impactos é de grande relevância na preparação do PCP, uma vez que impactos sobrepostos são gerados em diversas fases de um mesmo empreendimento e, por diversas vezes, a presença de vários empreendimentos em

uma mesma área, potencializam os impactos ambientais verificados de forma isolada. Além da magnitude do impacto, faz-se necessário considerar a sinergia do mesmo, ou seja, o efeito cadeia da associação do impacto com a vulnerabilidade local.

A fim de avaliar o efeito sinérgico e cumulativo da poluição a CGPEG dividiu a costa brasileira em 10 Regiões, que podem ser visualizada na Figura 7, apresentada na Nota técnica CGPEG/IBAMA nº 07/2011, que consolida os resultados da Nota Técnica nº 08/2008.

As metas atendidas pelas empresas (e os respectivos indicadores) eram estabelecidas por meio de ações realizadas internamente no empreendimento, sem considerar outros projetos presentes na mesma área. A partir da revisão da Nota Técnica nº 08/2008, quando foi emitida a Nota Técnica nº 01/2011, passou-se a exigir que as empresas considerem não só os empreendimentos pelos quais são responsáveis, mas também todos aqueles existentes na mesma região.



Figura 7: Divisão da costa brasileira em regiões (Fonte: IBAMA, 2011)

3.5 Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA Nº 01/11

A Nota Técnica CGPEG/IBAMA nº 08/2008 passou por revisão, dando origem à mais recente versão do Projeto de Controle da Poluição, proposto por meio da Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA nº 01/2011, que tem o foco no modelo de gestão.

As mudanças realizadas foram pautadas nos resultados encaminhados à CGPEG, por meio dos relatórios de implementação do PCP das atividades realizadas em 2009, pelas operadoras. Os relatórios enviados pelas empresas operadoras incluíam um conjunto de itens com textos e tabelas sem, no entanto, seguir um modelo padrão.

O fato de não existir um formato único, deixando livre a apresentação do PCP e dos relatórios de sua implementação, possibilitava a inclusão de textos excessivos

que muitas vezes traziam informações desnecessárias ou não esclareciam pontos relevantes ao entendimento da CGPEG. Este fato acarretava pedidos de esclarecimentos em número maior àquele que usualmente se verifica em um projeto objetivo e claro. Essas dificuldades exigiam também gasto de tempo para o entendimento das informações de cada documento enviado à CGPEG (Nota Técnica nº 07/2011). A adoção de um formato único para o envio das informações ao órgão ambiental possibilita o acompanhamento dos indicadores de cada empreendimento, e o acompanhamento da gestão de resíduos, efluentes e emissões por conjunto de empreendimentos espacialmente e ao longo do tempo.

Segundo Santos (2013), a nova Nota determina que o empreendedor reporte os quantitativos dos resíduos gerados, armazenados e destinados, as formas de tratamento e disposição utilizadas, além de requerer a definição de metas quantitativas para a redução da geração dos resíduos nas atividades de produção e metas percentuais para a disposição dos resíduos nas atividades de perfuração.

A implantação do novo modelo de PCP possibilitou uma efetiva sistematização dos dados referentes aos resíduos sólidos gerados, considerando que todas as empresas e empreendimentos passaram a utilizar uma planilha padronizada para apresentação das informações (IBAMA, 2011).

Ainda de acordo com a Nota Técnica nº 01/2011, a CGPEG pode considerar alternativas de regionalização além daquela já exposta, dependendo da particularidade do empreendimento analisado: local de instalação e operação, locais de desembarque e disposição final dos resíduos.

A evolução dos dados sobre a geração de resíduos em cada empreendimento é acompanhada por meio de metas de redução de geração. Embora ainda não se tenha a obrigatoriedade de apresentação dessas metas, a CGPEG observa os procedimentos que cada empresa adota para buscar a redução na geração de resíduos nos seus empreendimentos. As metas de disposição final são anuais e devem ser estabelecidas para cada período de dois anos e aplicam-se aos conjuntos de empreendimentos da empresa na região, licenciados e em regularização (Nota Técnica nº 07/2011).

Além de um modelo padrão para elaboração do texto do PCP, a Nota Técnica nº 01/2011 implementou as mudanças apresentadas no Quadro 8.

Meta	NT nº 08/08	NT nº 01/11
Emissões Atmosféricas	Indicadores Indiretos	Inventário semestral via modelos matemáticos
Descarte de Resíduos Sólidos (somente os alimentares)	-	Pesagem de resíduos a cada descarte
Descarte de Efluentes Oleosos	-	Medição e registro simplificado do volume

Efluentes sanitários e águas servidas	Descarte a partir de 4 milhas náuticas da costa Após tratamento, distância entre 4 e 12 milhas náuticas	Descarte a partir de 3 milhas náuticas da costa; Após tratamento, distância entre 3 e 12 milhas náuticas; Acima de 12 milhas náuticas com a embarcação em andamento
----------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Quadro 8 - Comparativo entre as NT nº 03/08 e a NT nº 01/11 da CGPEG/DILIC/IBAMA

4 | GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS DA PETROBRAS EM 2017

Todos os anos a Petrobras divulga um Relatório de Sustentabilidade, seguindo a metodologia *International Integrated Reporting Council*, que reúne dados de desempenho anual, estratégia e gestão quanto aos aspectos de sustentabilidade da empresa. O mais recente relatório, publicado em 2017, traz conteúdos detalhados da atuação dessa corporação no período de 1º de janeiro a 31 de dezembro de 2017.

Os resíduos gerados pela empresa, após coleta seletiva, são segregados em Resíduos Sólidos Perigosos (RSP) e Resíduos Sólidos Não Perigosos (RSNP) atendendo tanto ao disposto na Lei nº 12.305 quanto ao que consta na NBR 10004. Os resíduos sólidos coletados são enviados para ações de reciclagem, tratamento ou disposição final, considerando como premissas evitar danos ao meio ambiente pela destinação inadequada (Figura 8).

Em 2017, foram geradas aproximadamente 4.5 mil toneladas de cascalhos e fluidos perigosos nos processos de exploração e produção. A redução na geração desses tipos de resíduos, em comparação ao ano de 2016, se deve à diminuição no número de sondas em operação (Petrobras, 2018).

A Figura 9 ainda traz o indicativo de resíduos sólidos gerados pela empresa. No total, 114 mil toneladas de resíduos sólidos perigosos provenientes das atividades de exploração e produção, refino, armazenamento, transporte e serviços e tecnologia.

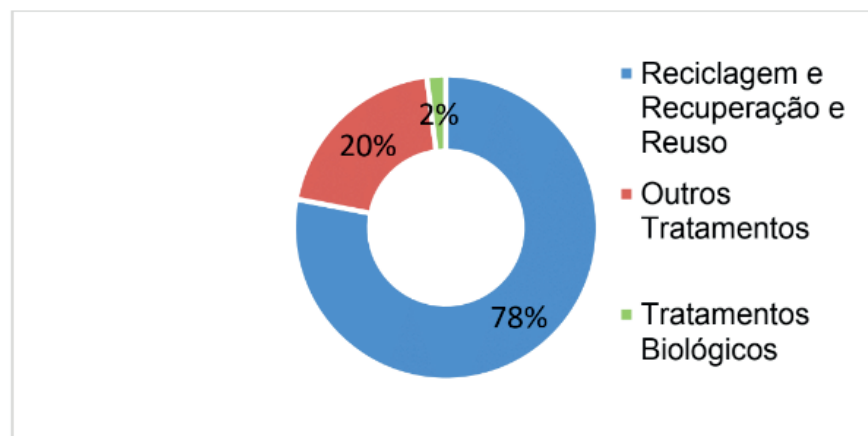


Figura 2 - Demonstrativo dos percentuais de tratamento dos resíduos sólido (Fonte: Adaptado de Petrobras, 2018)

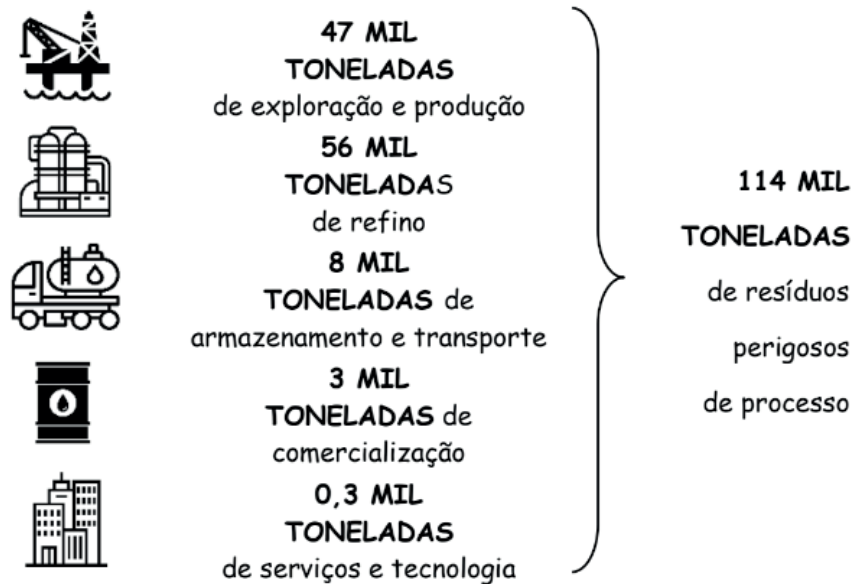


Figura 3 - Quantidades de resíduos sólidos gerados por setor (Fonte: Adaptado de Petrobras, 2018)

Foram ampliadas as ações de reuso e reciclagem de correntes oleosas com vistas à recuperação de hidrocarbonetos nos processos de produção de coque verde de petróleo e outros combustíveis na Unidade de Industrialização de Xisto (SIX) e na Refinaria Albero Pasqualini (Refap), resultando em um aumento aproximadamente 400% com relação ao ano de 2015.

5 | CONCLUSÃO

A gestão dos resíduos sólidos gerados nas atividades de perfuração *offshore* tem melhorado, na medida em que a CGPEG/IBAMA procura aperfeiçoar o processo, por meio de orientações acerca de procedimentos e restrições de descarte desses resíduos.

As empresas petrolíferas, por sua vez, também têm procurado melhoria na gestão dos seus impactos, primeiro em função da pressão mundial por posturas mais amigáveis em termos de processos sustentáveis, bem como porque a imagem das corporações que se envolvem em incidentes de poluição, traz danos aos seus negócios. Sendo, portanto, interessante para as empresas, manterem suas atividades em acordo com medidas que trazem benefícios para as comunidades e para o meio ambiente e não apenas visando os benefícios econômicos.

O estabelecimento de diretrizes que norteiam a atividade petrolífera no Brasil ainda é recente, já que até os anos 90 o setor ainda era monopolizado pela estatal Petrobras e não havia preocupações com as questões ambientais, bem como, os processos de licenciamento ambiental não contemplavam de forma específica os cuidados necessários com impactos ambientais dos resíduos sólidos.

O surgimento de um novo marco regulatório, impulsionado pela crescente preocupação ambiental, incentivou as petroleiras a adotarem boas práticas e reduzirem os impactos negativos gerados pelas suas atividades.

A partir também da capacitação do órgão ambiental, no que diz respeito ao licenciamento das atividades de exploração e produção de petróleo e gás no ambiente marinho, ficou mais evidente a consciência dos impactos destas atividades, passando a serem exigidas medidas mitigadoras mais específicas e mais efetivas.

Por meio de notas técnicas, o IBAMA tem procurado buscar melhorias na gestão dos resíduos sólidos gerados pela atividade de perfuração e, no que diz respeito aos fluidos de perfuração, a Nota Técnica mais recente - NT CGPEG/DILIC/IBAM nº 01/2011, não preconiza as medidas de controle da poluição decorrente desses produtos. Isso porque uma norma específica, que já se encontra em consulta pública, deverá ser publicada pelo IBAMA para abordar o tema. Todavia, os volumes de fluidos utilizados na perfuração de poços são elevados, sendo as informações sobre os fluidos utilizados na perfuração de poços apresentadas nos relatórios de cumprimento de condicionantes dos empreendimentos licenciados (RANGEL, 2015).

De acordo com a minuta da nota técnica em elaboração, o descarte de fluido de perfuração de base aquosa será permitido quando não for detectada a presença de óleo livre, feita através do Teste de Iridescência Estática.

Quanto aos fluidos de base não aquosa e complementares, assim como para a pasta de cimento, é terminantemente proibido o descarte em águas marinhas. A norma segue as boas práticas mundiais apontadas pela Associação Internacional de Produtores de Óleo e Gás (OGP).

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, RJ. 2004. Disponível em: <http://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>. Acesso em: fev, 2017.

Brasil Energia. **O fim do caso BM-ES-20**. 2012. Disponível em: <http://brasilenergia.editorabrasilenergia.com/news/oleoegas/ep/2012/09/ofimdocasobmes20448886.html>. Acesso em 10 de março de 2017.

BRASIL. **Decreto nº 5.718/2006**. Aprova a Estrutura Regimental e o Quadro Demonstrativo dos Cargos em Comissão do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Brasília, DF. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2006/Decreto/D5718.htm. Acesso em: fev, 2017.

BRASIL. **Lei nº 9.478/1997**. Dispõe sobre a política energética nacional. Brasília, DF. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9478.htm. Acesso em: fev, 2017.

BRASIL. **Lei nº 9966/2000**. Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo. Brasília, DF. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9966.htm. Acesso em: fev, 2017.

CGPEG/DILIC/IBAMA. **Nota Técnica nº 01/2011**. PROJETO DE CONTROLE DA POLUIÇÃO. Diretrizes para apresentação, implementação e para elaboração de relatórios, nos processos de licenciamento ambiental. Brasília, DF. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/phocadownload/licenciamento/petroleo-e-gas/notas-tecnicas/1-2011-01-nota-tecnica-programa-de-controle-da-poluicao.pdf>. Acesso em: fev, 2017.

CGPEG/DILIC/IBAMA. **Nota Técnica nº 03/2008**. PROJETO DE CONTROLE DA POLUIÇÃO. Diretrizes para apresentação, implementação e elaboração de relatórios. Brasília, DF. Disponível em: <https://sogi8.sogi.com.br/Arquivo/Modulo113.MRID109/Registro19050/documento%201%20-%20binder1.pdf>. Acesso em: fev, 2017.

CGPEG/DILIC/IBAMA. **Nota Técnica nº 07/2011**. PROJETO DE CONTROLE DA POLUIÇÃO. Resíduos sólidos das atividades de Exploração e Produção de petróleo e gás. Brasília, DF. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/phocadownload/licenciamento/petroleo-e-gas/notas-tecnicas/1-2011-07-nota-tecnica-projeto-de-controle-da-poluicao.pdf>. Acesso em: fev, 2017.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 23/1994**. Institui procedimentos específicos para o licenciamento de atividades relacionadas à exploração e lavra. Brasília, DF. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=164>. Acesso em: fev, 2017.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 237/1997**. Dispõe sobre licenciamento ambiental; competência da União, Estados e Municípios. Brasília, DF. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>. Acesso em: fev, 2017.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICAS ENERGÉTICAS (CNPE). **Resolução nº 08/2003**. Estabelece a política de produção de petróleo e gás natural e. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/1139143/Resolucao08.pdf/7928ddb5-f763-4159-8891-148b4166a0be>. Acesso em: fev, 2017.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICAS ENERGÉTICAS. **Resolução nº 17/2017**. Estabelece a Política de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/10584/4489543/Resolu%C3%A7%C3%A3o_CNPE_17_Pol%C3%ADtica_de_Explora%C3%A7%C3%A3o_e_Produ%C3%A7%C3%A3o.pdf/d7f180ae-d87d-488d-82d6-fff89ba0cab4. Acesso em: fev, 2017.

DURRIEU, J., ZURDO, C., BENAÏSSA, S., CLARK, D., 2000, **Environmentally Friendly Invert Fluid Systems with Enhanced Rate of Biodegradation**. SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, SPE 61212, Stavanger, Norway, 26- 28 June.

IBAMA. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/>. Acesso em: fev, 2017.

MARTINS, A. A. B.; RABELO, S. K. L.; FREIRE, M. G. M. **Estudo de caso aplicado ao gerenciamento de resíduos sólidos em instalações marítimas de produção de petróleo da Bacia de Campo**. Revista Perspectiva online. Rio de Janeiro, v.5, n2, p. 117-134, 2008.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Portaria nº 422/2011**. Dispõe sobre procedimentos para o licenciamento ambiental federal. Disponível em: https://www.mprs.mp.br/media/areas/gapp/arquivos/atualizacao_intra/dou/port_422.pdf. Acesso em: fev, 2017.

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade 2017**. Acessível em < <http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/relatorios-anuais/relato-integrado/sustentabilidade> >. Acesso em: out, 2018.

PIRES, P. J. M. **Utilização de cascalho de perfuração de poços de petróleo para a produção de cerâmica vermelha**. Tese de Doutorado. PUC – RIO, 2010.

SANTOS, G. B. **Gerenciamento de resíduos na indústria de exploração e produção de petróleo: atendimento ao requisito de licenciamento ambiental no Brasil**. Revista Gestão &

Sustentabilidade Ambiental. Florianópolis, v. 1, n. 2, p. 23-35, out. 2012/mar.2013

SANTOS, P. V. **Impactos ambientais causados pela perfuração de petróleo.** Cadernos de Graduação – Ciências Exatas e Tecnológicas. Sergipe, v. 1, n. 15, p. 153-163, out. 2012.

SCHAFFEL, S. B. **A Questão Ambiental na Etapa de Perfuração de Poços Marítimos de Óleo e Gás no Brasil.** Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia do Petróleo.** 1ª ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2001.

SIMULAÇÃO DE UM VAZAMENTO DE ÓLEO DURANTE UMA OPERAÇÃO OFFLOADING

Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues

Universidade CEUMA, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, São Luís - MA

Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza

Universidade Estadual do Maranhão, Programa de Pós-graduação em Engenharia da Computação e Sistemas, São Luís - MA

Paulo Emanuel Medeiros Paula

Universidade CEUMA, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, São Luís - MA

Davith da Silva Campos

Universidade CEUMA, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, São Luís - MA

Luís Jorge Mesquita de Jesus

Universidade CEUMA, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, São Luís - MA

RESUMO: Um navio do tipo Unidade Flutuante de Produção e Armazenamento (*Floating, Production, Storage and Offloading* - FPSO) é responsável pela produção e armazenamento do petróleo e do gás, o petróleo é escoado para a costa através de um sistema de operação offloading ou de alívio. Para que seja possível essa transferência um navio aliviador se conecta ao FPSO e através de mangueiras flexíveis ou mangotes flutuantes o petróleo se desloca de um navio para outro. No entanto, é importante salientar que qualquer vazamento de óleo no mangote terá contato direto com o

mar, podendo gerar riscos e danos irreparáveis ao meio ambiente marinho e costeiro. Isto posto, ter noção da proporção do vazamento, do comportamento do óleo após o derrame e prever os volumes de óleo vazado é de extrema relevância para os próximos passos que serão tomados para reverter a situação do acidente, esta previsão é possível de ser realizada através de modelos computacionais aplicados em softwares de simulação como o ANSYS Fluent, diante disto propõe-se uma simulação com base na técnica de Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics* - CFD) de um vazamento de óleo.

PALAVRAS-CHAVE: FPSO, offloading, vazamento de óleo, mangote flutuante, CFD.

ABSTRACT: A Floating, Production, Storage and Offloading (FPSO) type ship is responsible for the production and storage of oil and gas, oil is drained to the coast through a system of Offloading operation or Relief. To make this transfer possible a relief ship connects to the FPSO and through flexible hoses or floating oversleeves the oil moves from one ship to another. However, it is important to emphasize that any oil leakage in the pinch will have direct contact with the sea, which can generate risks and irreparable damage to the marine and coastal environment. This put, to be aware of the proportion of the leakage, the behavior of

the oil after the spill and predict the volumes of leaked oil is of extreme relevance to the next steps that will be taken to reverse the situation of the accident, this prediction is possible to be performed through computational models applied in simulation software such as Ansys Fluent, this proposes a simulation based on the computational fluid dynamics (CFD) technique of an oil leak.

KEYWORDS: FPSO, offloading, oil leakage, floating pinch, CFD.

1 | INTRODUÇÃO

O petróleo é formado por inúmeros compostos químicos, como hidrocarbonetos, nitrogênio, enxofre, oxigênio, ácidos graxos e alguns metais pesados, desta forma torna um vazamento no mar um acidente incalculável, pois afeta plantas, peixes, mamíferos e toda a vida animal e vegetal de determinado ecossistema. Acidentes envolvendo a extração de óleo podem ocorrer não apenas durante a produção nas unidades offshore (plataformas e navios de produção), mas também no transporte do óleo, seja ele através de dutos ou de navios.

Um navio do tipo FPSO é responsável pela produção e armazenamento do petróleo e do gás, o gás é transportado por dutos, porém o óleo é direcionado a navios aliviadores que se conectam aos FPSO de tempos em tempos para que o petróleo seja transferido e levado até a costa, essa transferência é feita por mangotes que ficam em alto mar conectando os dois navios e através de bombas o petróleo é impulsionado até o navio aliviador, com isso são realizadas diversas manutenções nos mangotes de transferência, pois o rompimento de um causará derramamento em alto mar desencadeando diversos problemas.

Portanto, dispor de uma previsão da magnitude que um acidente causado por vazamento pode proporcionar é de suma importância, para que possam ser tomadas as medidas cabíveis de forma mais rápida e eficiente. As técnicas de CFD são uma alternativa para se ter o controle, noção do impacto e diminuir os prejuízos ambientais e financeiros causados pelo vazamento, visto que a ferramenta simula escoamento de fluidos, assim, tendo noção do comportamento do óleo derramado nas horas seguintes.

A fluidodinâmica computacional tem como fundamento a teoria de fenômenos de transporte e trata-se de um conjunto de técnicas matemáticas, numéricas e computacionais que resultam em equações de grandezas físicas de interesse na análise de um dado escoamento. No presente trabalho a modelagem computacional do fenômeno de escoamento é realizado a partir da aplicabilidade da ferramenta utilizando o software ANSYS Fluent, que é específico para simulações e problemas de engenharia.

2 | SISTEMA DE ALÍVIO DE UM FPSO

Um FPSO é um tipo de plataforma com forma de navio. Utilizado pela indústria petrolífera para a produção, armazenamento de petróleo, gás natural e escoamento da produção por navios aliviadores [Material Descritivo FPSO, Petrobras]. No convés do navio, é instalada uma planta de processo para separar e tratar os fluidos produzidos pelo poço. Depois de separado da água e do gás, o petróleo é armazenado nos tanques do próprio navio, sendo transferido para um navio aliviador. Esse tipo de plataforma é utilizado em locais de produção distantes da costa com inviabilidade de ligação por oleodutos ou gasodutos.

A operação de transferência é chamada de *offloading*, e pode ser realizada pela monoboia, bastando o navio ter uma bomba chamada de *export pump* (bomba de exportação), ou periodicamente por um carretel de mangotes flutuantes que se conecta ao navio de alívio, esta mangueira flexível fica a uma distância de cerca de 150 metros de um navio a outro, em que o óleo é bombeado por uma estação de medição.

O mangote de *offloading* é equipado em uma extremidade com uma válvula automática, que só pode ser aberta depois de estar corretamente conectada ao flange fixo do navio aliviador. A transferência é realizada com o sistema de inertização ligado mantendo a pressão de trabalho e teor de oxigênio nos tanques em níveis normais de operação e segurança. Ao final da operação de transferência de óleo, o mangote passa por um processo de lavagem para remoção do óleo interior. Esse processo consiste no bombeio de água salgada num regime de fluxo turbulento, no sentido do FPSO para o navio aliviador. A água bombeada para limpeza do mangote é retornada ao FPSO e enviada para o *slop tank* e o mangote recolhido [MEDEIROS, Victor Alves, 2015].

3 | IMPACTOS GERADOS PELO DERRAME DE ÓLEO NO MAR

A probabilidade de um acidente ocorrer nessa operação é mínima, pois são realizadas inspeções no mangote para que não ocorra nenhum vazamento, porém uma situação de vazamento no mesmo ocorreria diretamente ao mar, gerando diversos tipos de prejuízos. A recuperação do ambiente afetado pode levar dezenas de anos, e os danos ao ambiente podem ser irreversíveis, afetando as esferas econômica, ecológica e social [FELLER, 2012].

Uma série de processos físico-químicos ocorre quando o petróleo entra em contato com a água do mar [LOMBARDI, 2008]. Primeiro, o óleo se espalha pela superfície da água e é transportado pelo vento, correntes marítimas, ondas, pela ação das marés e da dinâmica costeira do local. Em seguida, o óleo se agrega aos organismos e partículas sólidas existentes na atmosfera e na água, para depois sedimentar. Os compostos que têm um ponto de ebulição menor evaporam por causa da velocidade

do vento, temperatura da água, do ar e estado do mar. Por causa da evaporação um óleo leve pode perder mais de 70% de seu volume e um óleo médio pode perder até 40%. “A evaporação é o processo mais importante em termos de balanço de massa e pode ser responsável pela perda de 75% do volume em um derrame de óleo leve e 40% em um óleo médio”. [BÍCEGO, 2008]. Outro processo que pode acontecer é a emulsificação do óleo na água.

Os raios solares não ultrapassam a camada de petróleo formada. Assim, impossibilitando a fotossíntese, processo metabólico do qual depende toda a biota marinha. Também provoca uma enorme agressão irreversível na fauna e flora.

4 | FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

Proveniente de fundamentos de fenômenos de transporte e de técnicas numéricas, a modelagem CFD é bastante encontrada na engenharia em problemas de escoamento de fluidos. A Fluidodinâmica Computacional é o conjunto de ferramentas numéricas e computacionais utilizadas para resolver, visualizar e interpretar a solução das equações de balanço de massa, momento e energia. É capaz de reproduzir e prever fenômenos físicos e físico-químicos que ocorrem em um dado escoamento.

A ferramenta CFD utiliza-se de recursos computacionais e engloba um conjunto de técnicas matemáticas, numéricas e computacionais empregadas para realizar o estudo preditivo dos fenômenos de transporte [Mariano, 2008; Pierozan, 2011]. A realização de simulações apresenta diversas vantagens quando comparada com a realização de testes reais, pois normalmente o desenvolvimento das simulações computacionais é muito mais barato e mais rapidamente reproduzido. Além disso, a simulação CFD fornece informações mais detalhadas do que as obtidas através das medições e permite ainda simular condições difíceis de serem geradas na prática [Pierozan, 2011].

Uma previsão rápida e precisa do derramamento e dispersão do óleo poderia fornecer informações úteis para a criação de barreiras de contenção a fim de minimizar as consequências ambientais e os prejuízos financeiros gerados por estes acidentes [Oliveira, 2009; Zhu et al., 2014]. Neste contexto, a Fluidodinâmica Computacional (CFD) tem-se apresentado como uma ferramenta muito útil, pois permite, não só a monitorização e acompanhamento da situação, mas também a previsão do comportamento do óleo derramado nas horas seguintes [Lamine e Xiong, 2013; Pierozan, 2011].

5 | SIMULAÇÃO DE DERRAMAMENTO DE ÓLEO EM ÁGUA

Para o presente trabalho foi realizada uma simulação para avaliar o comportamento do petróleo após derramamento na água e, a partir dela é possível tirar conclusões

sobre o comportamento do óleo durante uma operação offloading. A simulação foi realizada segundo as condições de contorno de cada situação, e as imagens da mistura podem ser visualizadas nas figuras 1 e 2.

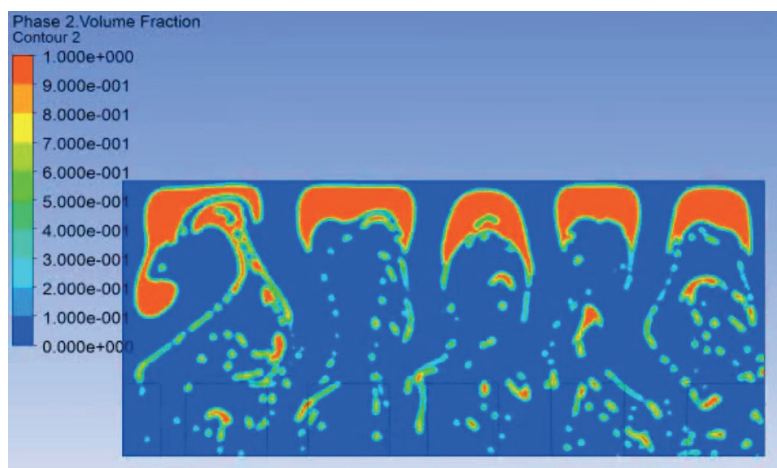


Figura 1 – Liberação de petróleo em água

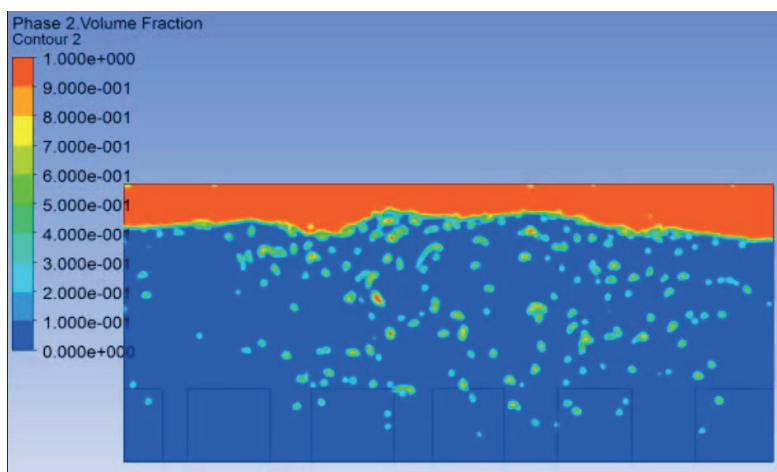


Figura 2 – Estabilização de petróleo em água

6 | CONCLUSÃO

O modelo computacional utilizado mostrou a situação do óleo no momento da liberação ao mar e em seguida, a estabilização, resultando em uma camada densa que provoca diversos problemas ao ambiente marinho. Em vista disso, é importante conhecer a melhor forma de remediar casos como estes. De maneira precisa, rápida e economicamente viável as simulações originárias das técnicas da fluidodinâmica computacional, geradas a partir do software ANSYS Fluent, ostentou ser elementar para se ter controle, direção e iniciativa em situações de acidentes com vazamento de óleo no mar, assim diminuindo a probabilidade de erro, perda de tempo e consequentemente a redução de prejuízos ambientais e econômicos.

REFERÊNCIAS

BÍCEGO, M. C. et. al. Poluição por Petróleo. In: BATISTA NETO, José Antônio; WALLNER-KERSANACH, Mônica; PATCHINEELAM, Soraya Maia. Poluição Marinha. Rio de Janeiro. Interciência, 2008.

FELLER, R. Estudo do vazamento e captura de óleo em ambiente subaquático, UFSC/Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC (Dissertação de mestrado), 2012.

LAMINE, S; XIONG, D. Guinean environmental impact potential risks assessment of oil spills simulation. Ocean Eng., v. 66, p. 44-57, 2013.

LOMBARDI, A. T.; FERNANDEZ, M. In: BATISTA NETO, José Antônio; WALLNER-KERSANACH, Mônica; PATCHINEELAM, Soraya Maia. Poluição Marinha. Rio de Janeiro. Interciência, 2008.

MEDEIROS, Victor Alves, O estado da arte FPSO. UFRJ/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

Memorial Descritivo FPSO-P34 Petrobras – Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=8A8B2D164E8E695F014E9816632F3A73>. Acesso em: 07 de julho 2018.

OLIVEIRA, B.; MARIANO, G.; QUADRI, M. Um estudo CFD de vazamento de óleo a partir de dutos submersos. VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009.

PIEROZAN, M. Validação de modelo para predição do coeficiente de descarga de um tanque esférico por dinâmica de fluidos computacional, UFRGS/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2011.

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE PREPARO DE AMOSTRA DE PETRÓLEO PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE POR ICP-OES

Izabel Kaline da Silva Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo

izabelkaline@gmail.com

Álvaro Gustavo P. Galvão

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo

alvarogusthavo@hotmail.com

Larissa Sobral Hilário

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo

hilario.nupprar@gmail.com

Tatiane de A. Maranhão

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química

tatiane.maranhao@gmail.com

Djalma Ribeiro da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química

djalmarib@gmail.com

RESUMO: Dentre todos os contaminantes presentes no petróleo, o enxofre demonstra destaque devido aos grandes prejuízos que seus compostos causam como corrosão, contaminação de catalisadores, aumento da polaridade dos óleos resultando no aumento da estabilidade das emulsões, mau cheiro e determinam cor aos produtos finais. Com isso, a determinação de enxofre no petróleo e em seus

derivados representa um interesse na área da química analítica, como também é de grande importância industrial e comercial, visto que a qualidade e o preço do petróleo estão relacionados diretamente com a quantidade de enxofre presente. Assim, torna-se fundamental o desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas que sejam capazes de determinar, com eficiência, os teores de enxofre nestas matrizes. Este trabalho apresenta uma metodologia de preparo de amostras de petróleo para determinação do teor de enxofre por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). A metodologia de preparo de amostra utilizada foi a digestão assistida por micro-ondas, onde seis amostras, de diferentes °API, provenientes da Bacia Potiguar, foram analisadas. Foi pesado $\approx 0,1$ g da amostra, em triplicata, em tubos do sistema digestor, adicionando ao tubo um volume de 6mL de HNO_3 65% e 3mL de H_2O_2 30% e submetida ao processo de digestão. As soluções dos digeridos foram diluídas (1:5) e submetidas à análise por ICP OES, com o intuito de determinar a concentração de enxofre. Testes de adição e recuperação foram realizados para avaliação da exatidão, apresentando resultados entre 83% e 92% dentro da faixa aceitável para esse tipo de matriz.

1 | INTRODUÇÃO

O petróleo no estado líquido, trata-se de uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor podendo variar entre o negro e castanho claro [THOMAS, 2001]. Segundo a American Society for Testing and Materials [ASTM] o petróleo é definido como sendo uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser extraída em estado líquido.

O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de contaminantes como água, matéria inorgânica e gases [COUTINHO, 2005]. Em sua composição pode apresentar cerca de 90% de hidrocarbonetos como parafinas, naftênicos e aromáticos que confere característica desejada nos derivados e também os não hidrocarbonetos resinas, asfaltenos e compostos contaminantes nitrogenados, oxigenados e sulfurados que podem aparecer em toda a faixa de ebulição; de forma geral, eles tendem a apresentar maiores teores nas frações mais pesadas (RIAZI, 2005).

Dentre todos os contaminantes presente no petróleo o enxofre exprime destaque devido aos grandes prejuízos que seus compostos causam por razões de corrosão, contaminação de catalisadores, aumento da polaridade dos óleos resultando no aumento da estabilidade das emulsões, mau cheiro e determinam cor aos produtos finais. Além de tudo isso, os compostos de enxofre são tóxicos e produzem SO_2 e SO_3 por combustão, gases extremamente poluentes da atmosfera, os quais formam H_2SO_3 e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) quando em contato com a umidade do ar [CANCIAN, 2010]. Sendo assim, a determinação de enxofre no petróleo e em seus derivados representa não só um interesse na área da química analítica, sobretudo é de grande importância industrial e comercial [CANCIAN et al., 2010].

Considerando-se que a presença de compostos de enxofre no petróleo causa inúmeros prejuízos durante as etapas de produção e refino, torna-se fundamental o desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas que sejam capazes de determinar, com eficiência, os teores de enxofre nestas matrizes. Uma técnica que pode ser utilizada para a determinação de enxofre em petróleo é a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

Essa técnica baseia-se na medida da intensidade da radiação emitida quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. As espécies atômicas emitem linhas espectrais, tanto quantas forem suas possíveis transições eletrônicas. As linhas espectrais é que vão determinar o espectro de cada elemento e a intensidade de cada linha vai depender da probabilidade de transição e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado.

Porém, a introdução de amostra dessa técnica é a etapa mais crítica sendo necessário uma etapa prévia de preparo da amostra para completa dissolução do analito de interesse, no caso o enxofre. Uma alternativa para o tratamento prévio de amostras com a matriz petróleo é a digestão ácida assistida por forno de micro-ondas. A digestão tem como objetivo eliminar a matéria orgânica da amostra, contribuindo para a determinação do analito de interesse em solução. Para isso é necessário o uso de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácidos minerais, como ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorídrico (HF) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) [Amorim et al., 2007; Kingston & Haswell, 1997]. Uma das grandes vantagens apresentadas pela digestão assistida por micro-ondas é o controle da potência do forno, o que permite a redução no tempo de digestão. Além disso, reduz os riscos associados aos métodos clássicos, tais como contaminação (os tubos são feitos de materiais pouco reativos que não contaminam a amostra) e perda dos elementos químicos voláteis [EVANGELISTA, 2011]. Este trabalho apresenta uma metodologia de preparo de amostras de petróleo para determinação do teor de enxofre por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), que é uma técnica bastante sensível, boa seletividade e estabilidade, excelente reprodutibilidade, e rápida na obtenção dos resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do petróleo, em que se exige eficiência e rapidez na resposta.

2 | METODOLOGIA

2.1 Instrumentação ICP-OES

Para a determinação de enxofre no petróleo foi utilizado o ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) usado para purgar a óptica e geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e auxiliar. No sistema de introdução de amostra foi usado um nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra era bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo era controlado pelo programa (iTeva – Thermo Scientific). A tocha utilizada foi de quartzo do tipo desmontável. Para a digestão das amostras usou-se um forno digestor de vasos fechados assistido por microondas, modelo Mars X Press (Cem Corporation, USA). Uma balança analítica Marte, Shimadzu, modelo AY220, foi utilizada para a pesagem das amostras.

2.2 Reagentes, soluções e amostras utilizados no ICP-OES

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água de alta pureza, com resistividade de 18,2 M Ω cm, obtida pelo sistema Elga Purelab Ultra (Elga Labwater, Reino Unido). Para a digestão das amostras utilizaram-se HNO_3 65% (m/v) (Vetec, Rio

de Janeiro) destilado usando o destilador ácido TE-126 (Tecnal, Piracicaba/SP), H₂O₂ 30% (m/ v) (Tédia Brazil) e água ultra-pura. Para o preparo da curva de calibração, foi utilizada uma solução de referência (SpecSol, São Paulo) de 1000 mg L⁻¹ de S 5 % (v /v) de HNO₃. Foram utilizadas seis amostras, de diferentes °API, provenientes da Bacia Potiguar.

2.3 Digestão das amostras para serem analisadas no ICP-OES

Todos os frascos foram cuidadosamente lavados com sabão neutro e água destilada, e depois de secos foram submetidos a um programa de limpeza, com ácido nítrico e água. Primeiro, as amostras foram homogeneizada em aquecedor com agitador magnético da Tecnal, modelo TE 085, à 55°C. Após homogeneização, foi pesado ≈ 0,1 g da amostra, em triplicata, em frascos do sistema digestor e adicionados 6 mL de HNO₃ 65% e 3 mL de H₂O₂ 30%. Os reagentes permaneceram em contato com a amostras durante 10 minutos antes de serem levados ao digestor. Passado esse tempo, os frascos foram então submetidos ao programa de digestão apresentado na Tabela 1.

Potência (W)	Ramp (min)	Hold (min)
250	10	5
400	10	3
500	10	3
0	-	-
650	5	3
0	-	2
850	5	5
0	-	2

Tabela 1: Condições utilizadas para digestão de amostras de petróleo em forno micro-ondas.

Depois da digestão, os frascos foram removidos do forno de micro-ondas, e cuidadosamente abertos após o resfriamento até temperatura ambiente. Após a digestão e resfriamento dos frascos até temperatura ambiente, as soluções dos digeridos foram transferidas para tubos tipo Falcon graduados de 15 mL e avolumados com água ultrapura para um volume de 15 mL. Por fim, as soluções foram diluídas (1:5) com água ultrapura e submetidas à análises por ICP OES, para determinação da concentração de enxofre.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a determinação do enxofre, uma curva de calibração de calibração externa

preparada com padrões aquosos foi utilizada como estratégia de calibração numa faixa de concentração de 1-320 mg L⁻¹. Os parâmetros de méritos obtidos encontram-se na Tabela 2.

Parâmetros	S (180,7nm)
Faixa linear de trabalho (mg L ⁻¹)	1 -320
Faixa linear de trabalho (mg L ⁻¹)	0,99507
Slope (s L/μg)	189,576
LOD (μg/g)	0,0002
LOQ (μg/g)	0,0006

Tabela 2: Parâmetros de mérito para determinação S em amostras de petróleo por ICP-OES.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos para as seis amostras de petróleo através da determinação por ICP-OES. Como pode ser observada, a recuperação está dentro da faixa aceitável para esse tipo de matriz (80 a 120%) demonstrando assim, a eficiência do método do preparo escolhido.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Média (mg L⁻¹)	4121	289	505	349	3668	3478
Desvio Padrão	122	10	23	12	45	50
DPR%	2,96	3,42	4,64	3,48	1,24	1,44
Recuperação (%)	92	86	90	83	86	86

Tabela 3: Resultados obtidos para determinação de S por ICP OES nas amostras de petróleo.

Para comprovar a eficiência da metodologia desenvolvida, as amostras foram analisadas pela técnica de Espectrometria fluorescência na região do ultravioleta (FUV), segundo norma oficial ASTM D5453. Esta técnica usa, como preparo da amostra, a diluição direta em tolueno, as quais foram pesadas aproximadamente 0,1g em um balão volumétrico de 10mL, avolumados com tolueno e homogeneizada por agitação e inversão e analisados no equipamento ANTEK 9000 HNS. Para efeito de comparação, resultados de três amostras foram apresentados na Tabela 4. Foi realizado o Teste t para observar se houve diferença significativa entre os valores das concentrações obtidos.

	Digestão (mg kg ⁻¹) por ICP-OES	Diluição direta (mg kg ⁻¹) Por FUV	t calculado	t tabelado
P1	4121	4138	0,076	4,30
P5	3668	3578	0,775	
P6	3478	3435	0,348	

Pode ser observado que os resultados são muito semelhantes, quase não havendo diferença entre eles. Todos os valores de t calculados ficaram menores que o t tabelado para 95% de confiança para n=3, indicando que não há diferença significativa entre as metodologias.

4 | CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, a metodologia de preparo de amostra por digestão usando forno de micro-ondas e posterior determinação de enxofre por ICP OES apresentou um ótimo desempenho quando comparado com a diluição direta da amostra e quantificada em equipamento fundamentado em método oficial para determinação de enxofre em petróleo (ASTM D5453). Pode-se concluir que a utilização da metodologia proposta para a digestão e mostrou-se eficiente.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à ANP e à CAPES pelas bolsas de estudo concedidas, à Central Analítica do NUPPRAR e à UFRN pela disponibilização dos equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Annual Book of ASTM Standards:section 05 – *Petroleum products, lubricants, and fossil fuels*. Pennsylvania: ASTM, 2011

CANCIAN, R. V. *Estudo da distribuição de enxofre em frações destiladas de petróleos e análise multivariada das frações*. 2010. 156f. Dissertação (Mestrado de Química), Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas.Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2010.

CANCIAN, R. V.; MORIGAKI, M. K.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. *Análise Multivariada do Teor de Enxofre em Frações de Petróleo*. In:Seminário de Laboratórios do IBP, 3, 2010, Rio de Janeiro. -RJ. 2010.

COUTINHO, R. C. C., *Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleos*. 2005. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

RIAZI, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. 1. ed. Kuwait: American Society for Testing and Materials International. 2005.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Interciência, 2004.

POTENCIAL USO DA AGUA PRODUZIDA REAL E SINTÉTICA COMO DISPERSANTE EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO AQUOSOS: INFLUÊNCIA NOS PARÂMETROS REOLÓGICOS, DE FILTRAÇÃO E CORROSIVIDADE

Jardel Dantas da Cunha

Universidade Federal Rural do Semiárido,
Departamento de Engenharia e Tecnologia,
Mossoró- RN

Keila Regina Santana Fagundes

Universidade Federal Rural do Semiárido,
Departamento de Engenharia e Tecnologia,
Mossoró- RN

Ana Karoline de Sousa Oliveira

Universidade Federal Rural do Semiárido,
Departamento de Engenharia e Tecnologia,
Mossoró- RN

Gecilio Pereira da Silva

Universidade Federal Rural do Semiárido,
Departamento de Engenharia e Tecnologia,
Mossoró- RN

Rodrigo Cesar Santiago

Universidade Federal Rural do Semiárido,
Departamento de Engenharia e Tecnologia,
Mossoró- RN

Juddson Diniz Medeiros

Universidade Federal Rural do Semiárido,
Departamento de Engenharia e Tecnologia,
Mossoró- R

evitando assim invasão dos fluidos da formação, entre outras. Inúmeras características são indesejáveis aos fluidos entre elas: toxicidade, agressividade ao meio ambiente e corrosividade aos equipamentos da coluna. O desenvolvimento de novas formulações de fluidos visa solucionar exploração em maiores profundidades dificuldades e/ou diversidade das camadas sedimentares. O trabalho tem como objetivo, determinar a influencia da água produzida sintética como agente dispersante de fluidos de perfuração base aquosa e sua influencia nas propriedades reológicas, viscosidade e propriedades corrosivas. Foi realizado um planejamento experimental 3^2 , onde as variáveis foram à salinidade e o teor de óleos e graxas. Os fluidos apresentaram características reológicas positivas onde se concluiu que é um fluido pseudoplástico e que não ocorreram grandes alterações reológicas, assim como também foram avaliadas a viscosidade aparente e volume de filtrado, relacionando-as em uma superfície de resposta para melhor visualização dos resultados. Análise do potencial de corrosividade indicaram que a presença dos óleos e graxas presentes na composição promoveram um deslocamento do potencial corrosivo com redução da taxa corrosiva.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão, Aços, Água Produzida, Fluidos de Perfuração.

RESUMO: Na atividade de perfuração de novos poços os fluidos de perfuração desempenham papel fundamental, decorrentes as propriedades que são desempenhadas entre elas são: resfriamento da broca, remoção dos cascalhos gerados, manutenção da estabilidade do poço

ABSTRACT: In the drilling of new wells drilling fluids play a fundamental role, resulting in the properties that are performed among them: cooling the drill, removing the generated gravels, maintaining well stability and avoiding the formation of fluids, among others. Numerous characteristics are undesirable to the fluids between them: toxicity, aggressiveness to the environment and corrosivity to the equipment of the column. The development of new fluid formulations aims at solving exploration in larger depths and / or depths of the sedimentary layers. The objective of this work is to determine the influence of synthetic water produced as a dispersing agent for aqueous base drilling fluids and their influence on rheological properties, viscosity and corrosive properties. An experimental design was carried out 32, where the variables were salinity and the content of oils and greases. The fluids presented positive rheological characteristics where it was concluded that it is a pseudoplastic fluid and that no major rheological changes occurred, as well as the apparent viscosity and volume of the filtrate were evaluated, relating them to a response surface to better visualize the results. Analysis of the corrosivity potential indicated that the presence of the oils and greases present in the composition promoted a displacement of the corrosive potential with reduction of the corrosive rate.

KEYWORDS: Corrosion, Steels, Produced Water, Drilling Fluids.

1 | INTRODUÇÃO

A estabilidade durante a perfuração de poços é algo necessário, tendo como método utilizado para mantê-la é a utilização de fluidos especialmente desenvolvidos para tal atividade. Estes fluidos são chamados de fluidos de perfuração e são circulados dentro do poço ao longo de todo o processo, com o intuito de garantir condições favoráveis e seguras para o sucesso da operação. Este fluido consiste em uma fase dispersante e em uma fase dispersa (aditivos químicos). Os processos de aditivação são empregados na composição do fluido para fornecer estas propriedades, que são essenciais, e proporcionar, ao mesmo, condições de garantir uma perfuração segura e de qualidade (ZHU, 2009).

A quantidade de água produzida gerada durante a produção de petróleo varia muito durante o processo de produção. No início, um campo produz pouca água, em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Entretanto, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água pode aumentar significativamente, correspondendo a uma faixa de 75 a 90% (Thomas et al., 2004). O tratamento e descarte dessa água tem se tornado um dos maiores desafios da indústria do petróleo atual.

Na indústria de petróleo, em suas atividades de extração, transporte, processamento, distribuição e armazenamento de produtos, observam-se frequentes e graves problemas ocasionados pela ação corrosiva em componentes metálicos (MACHADO *et al*, 2005 e MACK, 2002). Tomando conhecimento disso se tem ideia

do qual é importante a avaliação e estudo da corrosão nessa indústria, seja das tubulações e ferramentas, como dos fluidos utilizados para a perfuração.

Diante do entendimento da importância dos fluidos para a viabilidade da etapa de perfuração e conhecendo a problemática acerca da água produzida, este trabalho pretendeu formular um fluido de perfuração que utilizou água produzida real como fase dispersante e assim avaliar as propriedades de viscosidade e filtrado deste fluido. Verificou-se a influência de alguns parâmetros presentes na água produzida tipo a salinidade e teor de óleos e graxas, sendo estes por meio de uma solução sintética de água produzida e a influência destes nas propriedades de viscosidade e filtrado.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparação dos fluidos

Os fluidos de perfuração (Tabela 1) foram preparados em um agitador Hamilton Beach, adicionando sequencialmente todos os aditivos. Os aditivos foram incorporados ao fluido em intervalos de 10 minutos e, posteriormente submetidos a análise de suas propriedades reológicas e de filtração, onde foram avaliados os efeitos da concentração de água produzida. A água produzida foi adicionada na proporção de 0% (F1), 14% (F2), 28% (F3), 42% (F4), 57% (F5), 71% (F6), 85% (F7) e 100% (F8) em relação 1 bbl-eq.

Aditivo	Quantidade
Água produzida/Água produzida sintética	1bbl-eq
Goma Xantana (lb/bbl)	1,5
CMC (lb/bbl)	3,0
NaCl (lb/bbl)	20,0
CaCO ₃ (lb/bbl)	20,0

Tabela 1 - Formulação dos fluidos de perfuração

2.1.1 Preparação da água produzida sintética

Os efluentes sintéticos foram formulados adotando um planejamento experimental 2³ (dois níveis e três variáveis) resultando em nove experimentos as quais foram analisadas por diagrama de Pareto e superfície de resposta. Os valores mínimos, médios e máximos foram delimitados para cada parâmetro (Tabela 2).

A análise dos efluentes sintéticos na composição visa estudar a influência de alguns parâmetros que contribuem no comportamento dos fluidos de perfuração.

Fluidos	Salinidade	TOG
F9	1%	100 mg/L
F10	1%	300 mg/L
F11	1%	500 mg/L
F12	3%	100 mg/L
F13	3%	300 mg/L
F14	3%	500 mg/L
F15	5%	100 mg/L
F16	5%	300 mg/L
F17	5%	500 mg/L

Tabela 2 – Planejamento Experimental 3².

2.2 Caracterização da água produzida

Para a determinação dos cátions e ânions, foi utilizado um Cromatógrafo de Íons da marca DIONEX, modelo ICS-2000 trabalhando em conjunto com um ICS-3000, da DIONEX, ambos operando com detector de condutividade e supressão eletroquímica. As condições cromatográficas: Para Ânions, foi utilizada geração de eluente de KOH, 10 mM de 0-10 min, 10 a 50 mM até 22 min, 22-28 min ficou em 50 mM, 28-33 min 10mM. A coluna analítica AS19 (2mm x 250mm) a coluna de guarda será a AG19 (2mm x 50mm). Para cátions o eluente será o H₂SO₄, 20mM realizada em regime isocrático. A coluna analítica foi a CS12A de (4mm x 250mm) e a de guarda CG12A (4mm x 50mm).

2.3 Determinação dos parâmetros reológicos

As propriedades reológicas foram determinadas em um viscosímetro rotativo da FANN, modelo 35 A, combinação de R1-B1 e mola de torção F1. A análise reológica de cada fluido foi realizada em diferentes rotações (600, 300, 200, 100, 6 e 3 rpm) e, posteriormente, a viscosidade plástica (VP), viscosidade aparente (VA), limite de escoamento (LE) e a força gel (Gel inicial e final) foram determinadas, conforme a norma API 13B-1.

2.4 Determinação dos parâmetros de filtração

Os fluidos foram filtrados através de um filtro de papel Whatman N° 50, sob pressão de 100 PSI exercida com nitrogênio gasoso, por 30 minutos, em filtro prensa API Baixa Pressão, Baixa Temperatura (BPBT) da FANN. Este teste foi realizado conforme a norma API 13B-1.

2.5 Ensaios de Corrosividade

Os testes foram procedidos em célula de três eletrodos: o eletrodo de trabalho foi

confeccionado a partir do aço API 5L A210 com composição: Fe, 98.88; C, 0.20; Mn, 0.91; P, 0.01; S, 0.006; Ni, 0.04; Cr, 0.05, Mo, 0.009; Cu, 0.04 e área de 1,2568 cm². O contra eletrodo empregado foi de platina e o eletrodo de referencia de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl). As medidas foram feitas em cima de um potencial de circuito aberto em uma faixa de potencial de -300 mV a +300 mV e com uma varredura de 0,001 V/s.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da água produzida real

A Tabela 3 apresenta o resultado da água produzida empregada na formulação dos fluidos de perfuração.

Parâmetro	Unidade	LD	LQ	Resultado
Acetato	mg/L	0,1943	0,5829	124,61
Brometo	mg/L	0,0775	0,2580	98,50
Cloreto	mg/L	0,5455	1,8166	12037,21
Sulfato	mg/L	0,1391	0,4631	5,39

Tabela 03 – Características da água produzida real

A água produzida em comparação com a água doce apresenta como os principais agentes corrosivos, os ânions cloreto (Cl⁻), acetato (CH₃COO⁻), e brometos (Br⁻), os quais apresentaram valores de 12307,21 mg/L, 124,61 mg/L e 98,50 mg/L respectivamente. Estes valores são considerados altos quando comparados com as características de água doce dispostas no CONAMA 357, que delimite um teor máximo de 250 mg/L de cloreto e de sulfatos, e não especifica valores máximos para brometos e acetatos.

3.2 Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração

A Tabela 4 mostra os parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração em função da concentração de água produzida real.

Fluido	Índice de fluxo (n)	Índice de consistência (K)(mPas)	R ²	Viscosidade Aparente (cP)	Viscosidade Plástica (cP)	Limite de escoamento (lbf/100ft ²)
F1	0,362	4,0307	0,9955	22,00	12	20
F2	0,3504	3,8292	0,9908	19,50	10	19
F3	0,3437	3,817	0,9915	19,00	10	18
F4	0,3615	3,2074	0,9957	17,50	10	15
F5	0,3813	2,5385	0,9952	16,00	10	12
F6	0,3437	3,871	0,9915	19,00	10	18
F7	0,3326	3,3567	0,9971	15,00	8	14
F8	0,3235	3,7168	0,9832	16,00	8	16

Tabela 4 - Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração confeccionados com água produzida real

Observando-se o coeficiente de regressão (R^2), percebe-se que houve um bom ajuste do modelo de potência aos dados reológicos de todos os fluidos. Além disso, o índice de comportamento (n) apresentou valores típicos de fluidos pseudoplásticos, variando de 0,32 a 0,38.

A Tabela 5 mostra os parâmetros reológicos dos fluidos poliméricos em função da variação da concentração de contaminantes da água produzida sintética.

Observando-se o coeficiente de regressão (R^2), percebe-se que houve um bom ajuste do modelo de potência aos dados reológicos de todos os fluidos. Além disso, o índice de comportamento (n) apresentou valores típicos de fluidos pseudoplásticos, variando de 0,31 a 0,34.

Fluido	Índice de fluxo (n)	Índice de consistência (K)(mPas)	R^2	Viscosidade Aparente (cP)	Viscosidade Plástica (cP)	Limite de escoamento (lbf/100ft ²)
F9	0,3192	5,3238	0,9961	21,50	10	23
F10	0,3252	4,5793	0,9880	20,00	10	20
F11	0,3308	4,5509	0,9894	21,00	12	18
F12	0,3357	4,3693	0,9954	20,00	10	20
F13	0,3240	4,9172	0,9925	20,00	11	18
F14	0,3427	4,1272	0,9930	20,00	11	18
F15	0,3486	3,6524	0,9223	21,50	15	13
F16	0,3380	4,5260	0,9926	21,50	12	19
F17	0,3401	4,5111	0,9925	21,50	11	21

Tabela 5 - Parâmetros reológicos dos fluidos de perfuração confeccionados com água produzida sintética

De acordo com dados apresentados na Tabela 5, fica evidenciado a redução dos parâmetros reológicos com a concentração de água produzida utilizada. Esse efeito pode ser explicado devido ao aumento da salinidade do fluido, corroborando com a literatura, onde esta reporta que o aumento da força iônica é responsável por blindar eletrostaticamente os grupos carboxilatos presentes na goma xantana e assim, reduzir o volume hidrodinâmico da molécula e conseqüentemente reduzindo as propriedades reológicas dos fluidos.

De acordo com a Tabela 5 percebe-se que a utilização do efluente sintético nos fluidos não é responsável por governar a reologia dos fluidos de perfuração no poço, no entanto é indispensável que seu uso promova uma menor perda de carga no sistema e um menor torque na coluna. Sendo, portanto indispensável associar as propriedades reológicas com as de filtração dos fluidos.

3.3 Parâmetros de filtrado

O Gráfico 01, mostra a influência do volume de filtrado em função da variação de

concentração da água produzida real (fluidos F1 a F8) e sintética (fluidos F9 a F17).

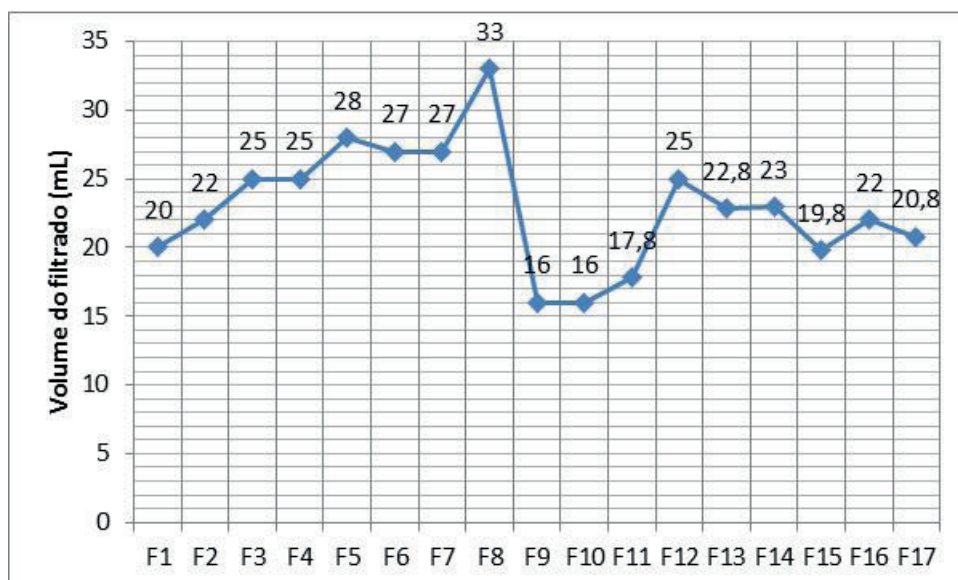


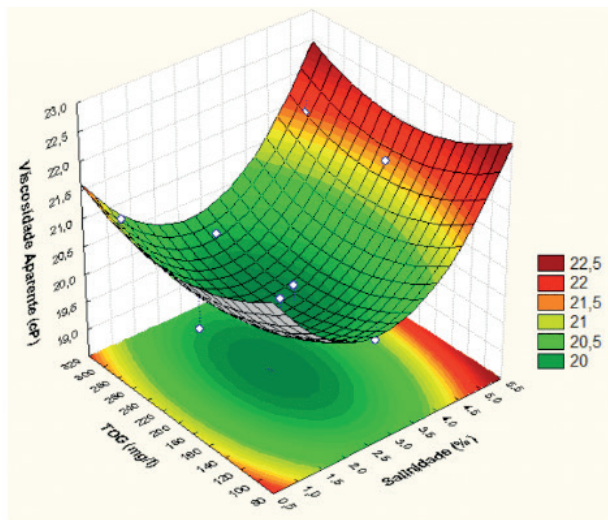
Gráfico 01 – Influência do volume do filtrado com a concentração de água produzida

Fonte: O autor

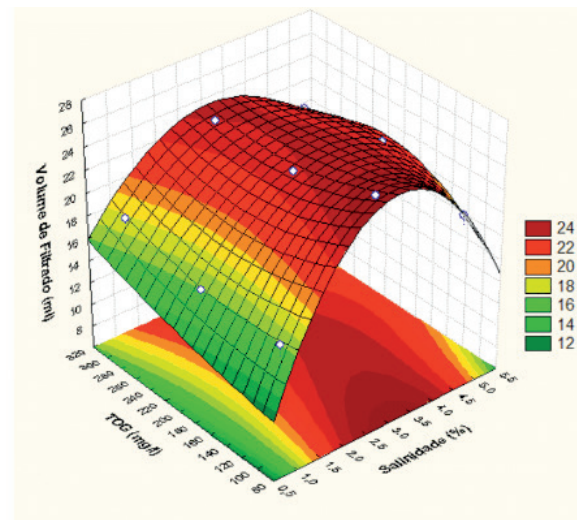
De acordo com o Gráfico 01, percebe-se que o volume de filtrado aumenta com a concentração de sal no fluido, isso pode ser explicado provavelmente em virtude dos mecanismos que controlam a adsorção dos polímeros na superfície do CaCO_3 serem fortemente associados ao impedimento estérico e a interação eletrostática. Dessa forma, em virtude da goma xantana apresentar uma conformação estrutural fortemente dependente do sal, o aumento de cargas catiônicas (provenientes da água produzida utilizada) no meio é responsável por uma maior interação intermolecular, o que dificulta a adsorção na superfície do agente obturante, promovendo assim, o aumento da permeabilidade do reboco, com conseqüente elevação do volume de filtrado.

3.4 Análise da superfície de resposta

A Figura 01 mostra a superfície de resposta, dos fluidos de perfuração confeccionados com água produzida sintética, na Figura 1.a observa-se a relação da viscosidade aparente com a interação entre o TOG e a salinidade e a Figura 1.b, a relação do volume do filtrado e sua interação com o TOG e a salinidade.



a)



b)

Figura 01 - Análise da superfície de resposta, para os fluidos preparados com água produzida sintética a) viscosidade aparente e b) volume do filtrado

Fonte: o autor

De acordo com a Figura 1.a e 1.b percebe-se que a viscosidade é máxima, dentro dos intervalos de parâmetros avaliados, quando a salinidade atinge o seu ponto máximo de 5%, tendo com essa característica, também se observa que houve pouca influência do TOG na viscosidade aparente dos fluidos, esse aumento da viscosidade aparente com a salinidade pode ser explicado devido provavelmente a maior interação da cadeia lateral da cadeia principal da Goma Xantana.

3.5 Potencial de corrosividade

O Gráfico 02, apresenta as taxas corrosivas dos fluidos de perfuração F1 a F8, confeccionados com a água produzida e os fluidos F9 a F17 os fluidos confeccionados com água produzida sintética. O Gráfico 02, taxas corrosivas em função da variação de concentração da água produzida real (fluidos F1 a F8) e sintética (fluidos F9 a F17).

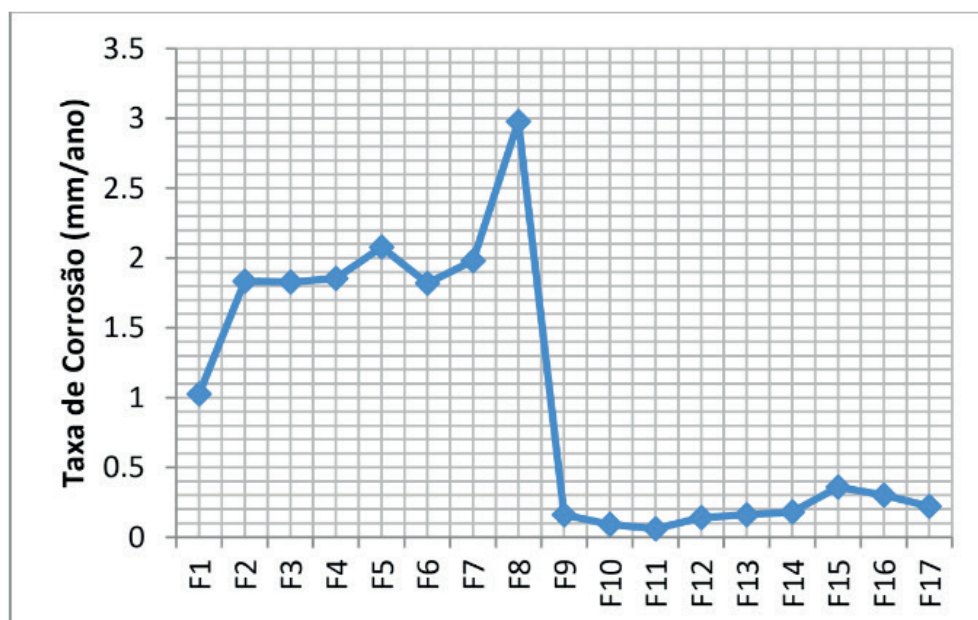


Gráfico 02 – Taxa corrosiva dos fluidos de perfuração.

Fonte: Autor

O fluido de perfuração F1 apresenta um potencial mais catódico quando comparado com o fluido F9, o próprio apresenta uma concentração de água produzida de 100% onde a taxa corrosiva foi superior a 2,9 mm/ano (Gráfico 02). Comportamento diferente os fluidos F15 a F17 apresentaram potencial mais anódico.

Em concentrações de 100% de água produzida, observou-se um aumento da concentração da corrente de corrosão onde os valores obtidos se equivalem aos fluidos produzidos com 0% de água produzida, pois à medida que continuava a aumentar a concentração de água produzida no fluido, o limite de proteção contra corrosão foi atingido e o eletrodo voltou a sofrer corrosão.

As curvas Figura 1.b não apresentam mudanças significativas mediante a alteração nos teores de NaCl e óleos e graxas (TOG), porém observa-se uma mudança no potencial de corrosão de 90 mV para os fluidos F9 a F11, de 50 mV para os fluidos F12 a F14 e de 30 mV para os fluidos F14 a F17. Os fluidos com aumento no teor de NaCl observa-se uma região de ruptura da passividade dos filmes nos fluidos de F3 a F9 ocasionando a formação de processo corrosivo localizado (pites). As taxas corrosivas (Gráfico 02) apresentaram uma redução nos valores decorrentes com aumento do teor de óleos e graxas para os fluidos F9 a F11 e os fluidos F15 a F17. Os fluidos F12 a F14 apresentaram um aumento na taxa corrosiva decorrente ao deslocamento do potencial anódico.

Como mostra a Figura 1.a, em potenciais acima de -0,68 V/EAg/AgCl observa-se uma redução na inclinação do coeficiente angular da curva (Corrente VS potencial) com o aumento na concentração de água produzida. O aumento da concentração de cloreto promoveu uma maior difusão de íons cloreto (Blanc & Mankowski, 1997) no seu interior com a hidrólise de cloretos de ferro ou a formação de complexo intermetálicos

de FeCl_4^- que leva a uma acidificação no fundo do pite.

A diferença entre as curvas apresentadas (Figura 1.a e 1.b) está associada ao aumento na concentração dos íons cloreto e dos demais agentes corrosivos presentes na água produzida, conforme caracterizada (Tabela 3), que promovem outros mecanismos de corrosão. A própria ação dos componentes orgânicos presentes, promovem uma modificação da adsorção dos íons presentes devido a mudança na estrutura da DCE (Dupla Camada Elétrica), mediante adsorção de espécies orgânicas (Lelinski, 1993) em concentrações da água produzida até concentrações de 43%.

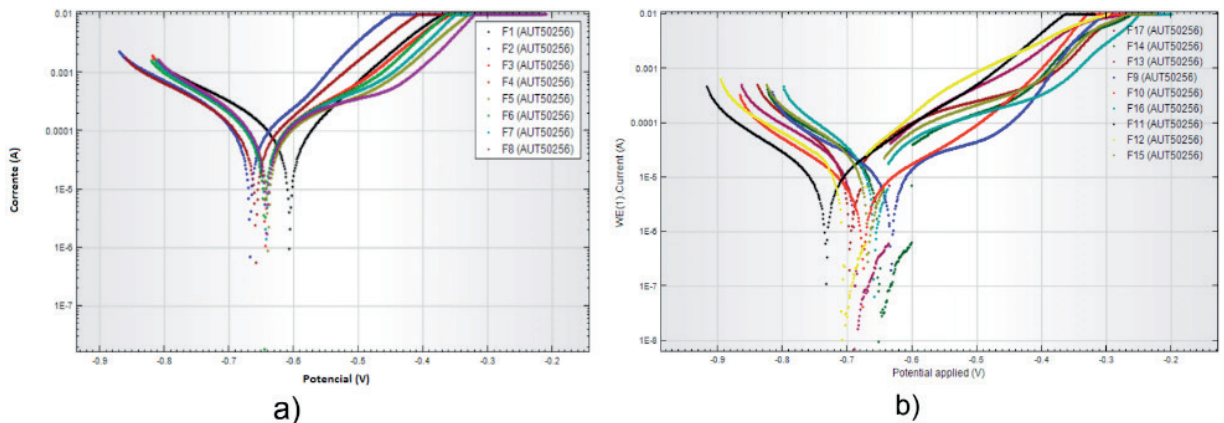


Gráfico 03 - Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama mono logarítmico para os ensaios realizados a temperatura ambiente e nas concentrações dos fluidos estudados, a) Fluidos preparados com água produzida e b) Fluidos preparados com água produzida sintética

4 | CONCLUSÕES

Observou-se a diminuição nos valores dos parâmetros reológicos com o aumento da concentração de água produzida, esse efeito pode ser justificado pela presença do alto teor de cloretos presentes na água, que alteraram a conformação dos polímeros presentes nos fluidos, alterando a viscosidade dos fluidos.

Observou-se um incremento no volume de filtrado com o aumento da concentração de água produzida, isto acontece devido ao aumento de cargas catiônicas no meio, o que dificulta a adsorção na superfície do agente obturante, aumentando a permeabilidade do reboco formado.

Os resultados indicaram o aumento da viscosidade aparente dos fluidos sintéticos com a concentração de sal, devido, provavelmente, a maior interação da cadeia lateral com a cadeia principal da goma xantana, promovendo assim, um aumento da viscosidade aparente.

O teor de óleos e graxas promoveu uma redução nas taxas corrosivas e nos potenciais de corrosão e de pites dos fluidos de perfuração confeccionados com água produzida sintético sendo o resultado similar aos fluidos de perfuração com água produzida industrial em detrimento dos teores de óleos e graxas e também das frações

orgânicas.

A água produzida real pode ser utilizada sem tratamento para a formulação de fluidos de perfuração, pois apresenta valores satisfatórios de parâmetros reológicos e de filtração. No aspecto referente a taxa corrosiva observa-se a necessidade do emprego de algum inibidor de corrosão.

REFERÊNCIAS

BLANC, C.; MANKOWSKI, G. "Susceptibility to Pitting Corrosion of 6056 Aluminium Alloy" *Corrosion Science* 39 (1997) 949-959.

LELINSKI, D. ASH, Flotation of dispersed Oil Droplets – A Model System for Betumen Flotation from Tar Sand, Dissertação de Mestrado, University of Utah, USA, 1993.

MACHADO, J. C. Fundamentos e Classificação de Fluidos Viscosos. Reologia e Escoamento de Fluidos– Ênfase na indústria do petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002. pg 1-40.

MACK, R., WILLIAMS, C., LESTER, S., Stress Corrosion Cracking of a Cold Worked 22Cr Duplex Stainless Steel Production Tubing in a High Density Clear Brine CaC_{12} Packer Fluid – Results of the Failure Analysis at Deep Alex and Associated Laboratory Experiments. *Corrosion/2002*, Houston TX: NACE Paper No. 02067:1-3.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

ZHU Kuanliang, FENG Jinghai, HAN Fei, Li Nan., Pilot test of horizontal drilling and completion techniques in Nanpu Oilfield, *PETROL. EXPLOR. DEVELOP.*, 2009, 36 (5): 658–663.

UTILIZAÇÃO DE BIOSSORVENTES PARA REMOÇÃO DE BENZENO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Yasmin Maria da Silva Menezes

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Programa de Pós Graduação em Ciência e
Engenharia de Petróleo
Natal – Rio Grande do Norte

Evelyne Nunes de Oliveira Galvão

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Programa de Pós Graduação em Ciência e
Engenharia de Petróleo
Natal – Rio Grande do Norte

Aécia Seleide Dantas dos Anjos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
NUPPRAR
Natal – Rio Grande do Norte

Raoni Batista dos Anjos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Programa de Pós Graduação em Ciência e
Engenharia de Petróleo
Natal – Rio Grande do Norte

Djalma Ribeiro da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Programa de Pós Graduação em Ciência e
Engenharia de Petróleo
Natal – Rio Grande do Norte

RESUMO: O benzeno é um hidrocarboneto monoaromático, volátil presente principalmente na gasolina. No grupo dos BTEX, o benzeno é o mais solúvel, com alta mobilidade no sistema solo-água, sendo o principal contaminante das águas subterrâneas em caso de vazamentos

de combustíveis, e, portanto, levantando o interesse em tratar os efluentes aquosos na indústria petroquímica. Várias fibras têm sido estudadas em pesquisas recentes que avaliam a remoção de hidrocarbonetos presentes em meios contaminados. Este estudo avalia a eficiência da utilização da fibra e pó do mesocarpo do côco verde (*Cocos nucifera*) e a fibra da paina (*Chorisia speciosa*), aplicados na remoção de benzeno dissolvido em meio aquoso contaminado, analisando a quantidade de adsorvente utilizada e o tempo de contato sorbato/sorbente no processo. Os biossorventes foram submetidos a dois ensaios, o primeiro consistiu em manter sob agitação magnética a solução de benzeno em sistema fechado e o segundo consistiu do tratamento em coluna de leito fixo. As concentrações de benzeno foram determinadas por Cromatografia Gasosa, com detector por Fotoionização (PID) em série com o detector de Ionização por Chama (FID). Os ensaios realizados neste trabalho revelaram ação satisfatória dos biossorventes em estudo, uma vez que atuaram de forma eficaz quando removeram até 91,6-92,0% de benzeno de uma solução aquosa no sistema de leito fixo e no sistema fechado de 35,1-42,8% em 10 minutos, levando em conta a volatilização de 4,41% de analito dissipado do sistema.

PALAVRAS-CHAVE: Benzeno, Biossorvente, Fibra do côco, Paina.

ABSTRACT: The benzene is a monoaromatic hydrocarbon and volatile, that can be found mostly in gasoline. In the BTEX group, benzene is more soluble, it has high mobility in soil/water system, which is considered the main contaminant of underground water in case of fuel spill, and, therefore, it takes the interest on treating the water waste of petrochemical industry. Lots of fibers have been studied in recent research which evaluates the removal of hydrocarbons inserted into contaminated means. This study analyzes if the use of powder fiber of the green coconut mesocarp (*Cocos nucifera*) and kapok mesocarp (*Chorisia speciosa*) are efficient when applied into dissolved benzene removal of contaminated water, and analyzing the amount of adsorbent used in the contact time sorbate/sorbent in the process. The biosorbents went through two processes, the first one consisted in leave the benzene solution under magnetic agitation in a closed environment and the second one consisted in treat the solution using a fixed bed column. The benzene concentration was determined by Gas Chromatography with photoionization detector in series with Flame Ionization Detector (FID). The experiments have shown satisfactory results, once the biosorbents have removed 91.6 – 92.0% of benzene in a aqueous solution of the fixed bed system and it has removed 35.1 – 42.8% of the closed system in 10 minutes, considering that 4.41% was dissipated in the system by volatilization.

KEYWORDS: Benzene, biosorbent, coconut fiber, kapok.

1 | INTRODUÇÃO

Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são os contaminantes derivados do petróleo mais comumente encontrados nas águas subterrâneas e superficiais, devido a alta solubilidade e mobilidade. Uma das fontes rotineiras desses compostos em águas subterrâneas e solos são derramamentos dos derivados de petróleo, como gasolina e óleo diesel envolvidos em vazamentos de tanques de combustível. Algumas propriedades, tais como polaridade e alta solubilidade dos compostos deste grupo BTEX facilitam sua entrada no solo e sistemas subterrâneos, o que pode acarretar em sérios problemas de poluição [KARADAG, 2016].

O benzeno é carcinogênico e mutagênico e está intimamente ligado aos processos de produção, refino, transporte e armazenamento do petróleo. Por esse motivo, populações que moram ao redor de indústrias petroquímicas estão mais expostas ao benzeno pela poluição do ar, visto que se trata de um componente volátil [ECYCLE, 2013]. O benzeno pode ser mais rapidamente absorvido, podendo passar para a corrente sanguínea quando absorvidos pela pele por contato direto com o produto. Pode, também, ser ingerido através de água contaminada por vazamento ou derramamento de petróleo e seus derivados [Ministério do Trabalho e Emprego, 2012].

A remoção desses compostos por adsorção constitui um método eficiente de tratamento, destacando-se para tal o uso de biossorbentes como o mesocarpo do *Cocos Nucifera* (coco verde), bagaço de cana-de-açúcar, paina (*Chorisia Speciosa*),

resíduos agroindustriais e compósitos [TAGLIAFERRO et al., 2011]. As vantagens de uso desses sorventes naturais se relacionam principalmente com o relativo baixo custo, a hidrofobicidade e a oleoficidade. Outros fatores importantes incluem a retenção de hidrocarbonetos por longo período de tempo, quantidade de hidrocarboneto sorvido por unidade de peso do sorvente e a reutilização e biodegradabilidade [OLIVEIRA, 2011].

O estudo de biomassas como adsorvente para hidrocarbonetos está consolidado, comprovado por meio de pesquisas [ANUNNUCIADO, 2005; SANTOS, 2005; MORAIS, 2005; BRANDÃO, 2006; LIMA et al., 2010; LIMA et al., 2012], seu alto poder adsorvente de derivados do petróleo. Com o aumento de subprodutos e resíduos oriundos de agroindústrias, torna-se viável e promissor o uso de resíduos agroindustriais quando observados de um ponto de vista químico e/ou aspecto ambiental. Estes resíduos são renováveis e que podem sofrer um grande número de modificações químicas para a produção de novos materiais [COSTA et al., 2010].

O presente trabalho busca verificar a capacidade de remoção do benzeno por biossorção no mesocarpo do côco (em forma de fibra e pó) e na fibra da paina, e posteriormente utilização das biomassas no sistema de adsorção em leito fixo para tratamento do contaminante orgânico, presente em corpos aquáticos contaminados por derivados de petróleo.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A fibra e pó do mesocarpo do côco foram fornecidos pela empresa Coco & Cia, localizada em São José de Mipibu – RN. As fibras obtidas foram lavadas com água deionizada para remoção de resíduos indesejáveis e deixou em descanso em água durante 48 horas. Em seguida, colocou-se para secar a temperatura ambiente por 24 horas, para remoção da umidade. A fibra da paina foi coletada na área do Campus Universitário da UFRN, e não sofreu nenhum tratamento prévio, utilizando-a *in natura*.

2.1 Preparação da Solução Sintética

Com o intuito de estudar-se a sorção do benzeno em meio aquoso, foi sintetizada uma solução de benzeno a partir do benzeno PA, da marca Neon. Foi preparada uma solução intermediária de 1000 mg/L de benzeno em metanol, para preparação da solução de trabalho de 1 mg/L em água ultrapura (MiliQ). A solução de trabalho foi armazenada em frasco de vidro sem quaisquer espaços vazios para evitar que o analito de interesse se volatilizasse.

2.2 Teste de Volatilização

Levando-se em consideração as propriedades físicas do benzeno, que, à

temperatura ambiente é um líquido volátil e de ponto de ebulição relativamente baixo (80,1°C), verifica-se que o benzeno é um composto que apresenta alta volatilidade. Sendo assim, um teste de volatilização que emprega um sistema que possui o benzeno como analito se configura como um fator primordial para que os resultados obtidos no sistema de tratamento sejam verdadeiros e possam estar associados apenas com a eficiência ao tratamento e estudo. O objetivo desse teste foi avaliar a quantidade de analito que seria disperso da solução em relação ao tempo e agitação.

Para os testes a solução sintética de benzeno (1 mg/L) foi colocada em um sistema fechado idêntico ao empregado nos experimentos do estudo de adsorção, com um frasco de vidro com tampa de teflon e uma barra magnética, sob agitação magnética contínua e contante. Foram coletadas em triplicata as soluções nos tempos zero, 10, 20 e 30 minutos a partir do início da agitação.

2.3 Estudo de Adsorção em Sistema Fechado

Como o benzeno é um composto volátil e hidrofóbico, todos os ensaios realizados neste estudo contaram com as devidas precauções para que o analito não sofresse volatilização e não tivéssemos um falso resultado para o estudo de sorção com os biossorventes na solução sintética de benzeno. Para cada ensaio de adsorção, foram utilizados três massas diferentes dos biossorventes, tomando o devido cuidado para que não houvesse diferença significativa entre a quantidade dos adsorventes de um teste para o outro, pois este é um fator que poderia influenciar na análise da eficiência da remoção do benzeno.

O estudo de adsorção foi realizado em sistema fechado, contendo os adsorventes, e sob agitação contínua e constante para evitar a perda por volatilização, como ilustra a Figura 1. Os experimentos com a fibra e pó do mesocarpo do côco e da paina como meios adsorventes de benzeno. As amostras foram coletadas passados 10, 20 e 30 minutos, a partir do início da agitação. Após as coletas nos devidos tempos, os frascos eram descartados, sendo utilizado na próxima coleta outro sistema fechado. As análises foram realizadas em triplicata para os biossorventes.

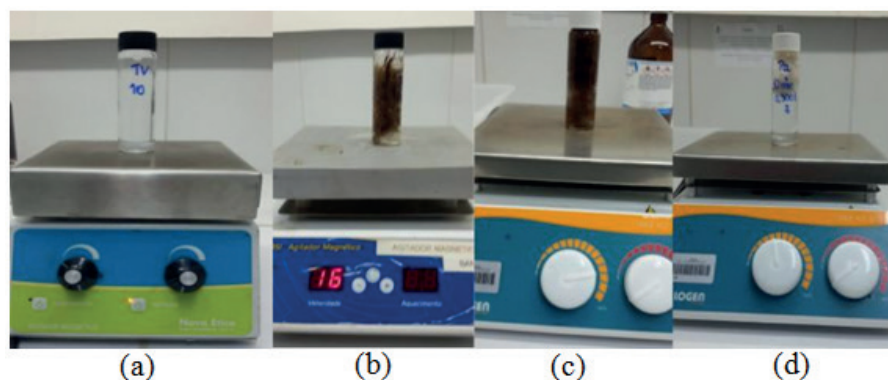


Figura 1: Sistemas de remoção sob agitação contendo o (a) teste de volatilização, (b) fibra do mesocarpo do côco, (c) o pó do mesocarpo do côco e (d) fibra da paina.

Os cálculos para remoção de benzeno por adsorção foram baseados na Equação 1:

$$R\% = \left[\frac{(C_0 - C_f)}{C_f} \right] \times 100 \quad [1]$$

Onde: R% = Remoção de Benzeno; C_0 = Concentração Inicial; C_f = Concentração Final.

2.4 Adsorção em Sistema Fechado

O teste de adsorção em leito fixo consistiu na passagem da solução aquosa de benzeno através de uma coluna de vidro com a presença dos bioadsorventes em seu interior, ilustrada na Figura 2. Para tal, fez-se necessário o auxílio de uma bomba peristáltica que propiciou o avanço da solução através da coluna de baixo para cima, com o devido cuidado para que não fossem criados caminhos preferenciais, que teria como consequência a falta de contato com todo o meio adsorvente, podendo saturar o meio e ocasionar falhas no ensaio.

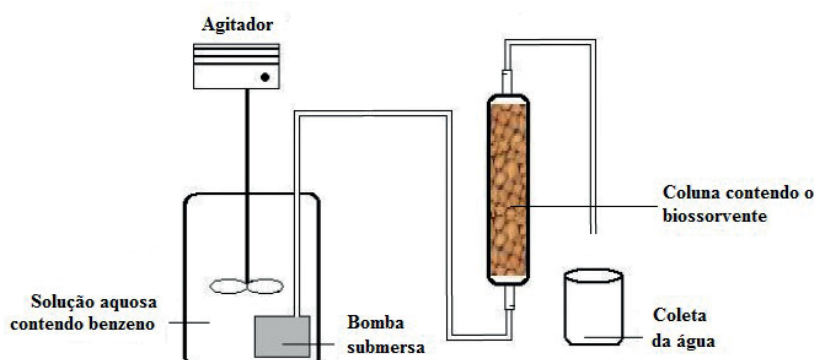


Figura 2: Esquema do sistema de adsorção em leito fixo, adaptado [Silva, 2005].

Vale salientar também que, para cada ensaio, as massas dos adsorventes foram pesadas e inseridas no interior das colunas, tomando o devido cuidado para que não houvesse diferença entre a quantidade e compactação dos bioadsorventes de um teste para outro, pois este é um fator que poderia influenciar na análise da eficiência da remoção do benzeno. Além disso, foi bombeado sempre o mesmo volume da solução através do sistema fechado da coluna, a fim de tornar os testes mais semelhantes possíveis, coletando-se a solução bombeada para análise imediata e anotando o tempo necessário para que o bombeamento fosse concluído. Com estas precauções, foi possível relacionar os resultados obtidos nas análises apenas com a eficiência que diferentes adsorventes podem apresentar para remoção deste composto petroquímico, o benzeno, dos meios aquosos contaminados.

2.5 Determinação do Benzeno

Todos os experimentos deste trabalho utilizaram a técnica de preparo de amostras por *headspace*. Para tal, foi transferida uma alíquota de 10,0 mL das amostras supostamente tratadas para os frascos de vidro próprios para a técnica de extração supracitada, contendo aproximadamente 2,0 g de cloreto de sódio em seu interior. Ao final do procedimento, o frasco foi devidamente lacrado com lacre de alumínio acoplado a septo de teflon e levado para o extrator de *headspace* do auto amostrador TriPlus – TP100, da Thermo Scientific. Após o período de incubação/extração foram recolhidos 1,0 mL do *headspace* confinado no frasco, por meio de uma seringa do tipo *gastight*, previamente aquecida a 85°C, e em seguida injetada no cromatógrafo. A detecção do benzeno foi realizada no cromatógrafo gasoso com detector de fotoionização (PID) em série com detector de ionização por chama (FID), Trace GC Ultra da marca Thermo Scientific. As condições cromatográficas para quantificação do benzeno foram usando a coluna: OV-624, 30m x 0,53 mm, 3,0 μ m de filme; Programação de temperatura do forno: temperatura inicial de 40°C; 9°C/min até 180°C; Gás de arraste: nitrogênio com fluxo de 1,2 mL/min; Temperatura do Injetor: 230°C; Volume de Injeção: 1 mL no modo *splitless*; Temperatura PID/FID: 240°C/250°C; Gás make-up: nitrogênio com fluxo de 10 mL/min; Lâmpada do PID: Hidrogênio (10,2 eV); Tempo de corrida: 10 min. Os resultados dos experimentos do sistema fechado levaram em consideração a contagem da área do pico do benzeno em *Milivolts*. A quantificação dos testes em leito fixo foi realizada por padronização externa, baseado na resposta do PID, determinada pelo tempo de retenção utilizando-se uma curva de calibração com padrões de BTEX previamente preparados. A curva de calibração apresentou coeficiente de correlação (r^2) na faixa de 0,999 a 0,99 para todos os compostos, sendo o limite de quantificação de 1 μ g.L⁻¹.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma vez levados em consideração os resultados referentes ao teste de volatilização, os experimentos foram prosseguidos com a segurança de que os resultados dos testes futuros com os bioissorventes não poderiam ser relacionados com eventos de volatilização da solução aquosa de benzeno, mas sim com a presença dos bioissorventes em contato com o analito, pois dessa maneira, foi estabelecido um padrão de comportamento referente à volatilização. Na Figura 3 estão apresentados os resultados obtidos a partir do teste de volatilização do benzeno da solução aquosa em função do tempo.

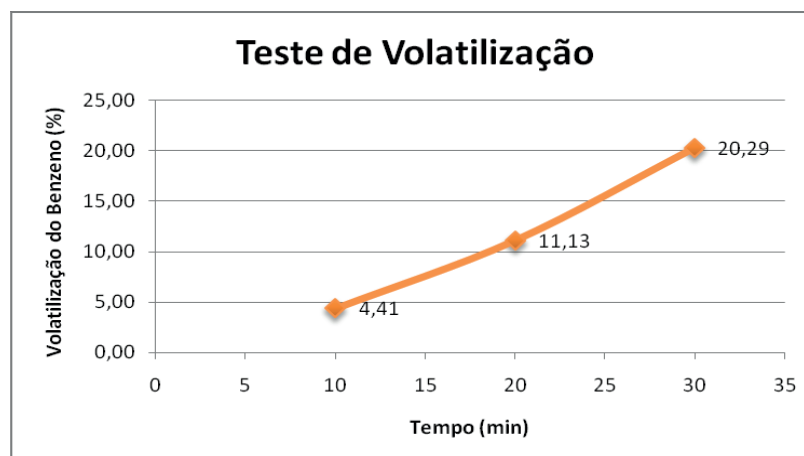


Figura 3: Teste de volatilização do benzeno em agitação magnética.

Foi constatado que, com o passar do tempo maior quantidade de benzeno é volatilizada, ou seja, a volatilização é diretamente proporcional ao tempo. Inicialmente, aos 10 minutos de agitação foi perdido 4,41% de benzeno por volatilização, aos 20 minutos foi perdido 11,13%, e aos 30 minutos de agitação foi perdido 20,29%. Com isso, para os resultados que seguem da análise da remoção, através do emprego de biossorventes, de benzeno presente em uma solução aquosa, foram considerados os efeitos da volatilização, realizando-se assim, a diferença entre o resultado de cada ensaio com a taxa de volatilização referente àquele ensaio específico.

3.6 Adsorção em Sistema de Agitação Magnética

Nos ensaios de adsorção, foram pesadas três massas da fibra e do pó do mesocarpo do côco, e também da paina para cada teste como já citado para evitar um aumento da volatilização do benzeno. As massas podem ser observadas na Tabela 1.

Tempo	Fibra do Mesocarpo do Côco (g)	Pó do Mesocarpo do Côco (g)	Fibra da Paina (g)
10 min	0,3001	1,0080	1,0050
20 min	0,3005	1,0076	1,0087
30 min	0,3047	1,0076	1,0023

Tabela 1: Massas utilizadas no ensaio em agitação

No teste da fibra do mesocarpo do côco é notável que à medida que o tempo avança, o percentual de remoção de benzeno da solução aquosa diminui. Este efeito pode ser explicado pelo fenômeno da saturação, uma vez que a fibra do mesocarpo do côco adsorveu a quantidade máxima de analito, chegando ao seu ponto máximo de sorção. A consequência disso é a dessorção que se origina na superfície do biossorvente e finaliza na solução aquosa, ocorrendo aumento da concentração do analito em função da diminuição de não existir, neste momento, retenção do analito pela ação do

adsorvente. Apresentando melhor resultado se dá aos 10 minutos de agitação, e, a partir disso, a fibra passa a perder sua eficiência. Na Figura 4 estão apresentados os resultados obtidos a partir do tratamento da solução aquosa de benzeno em sistema fechado usando a fibra do mesocarpo do côco como bioissorvente.

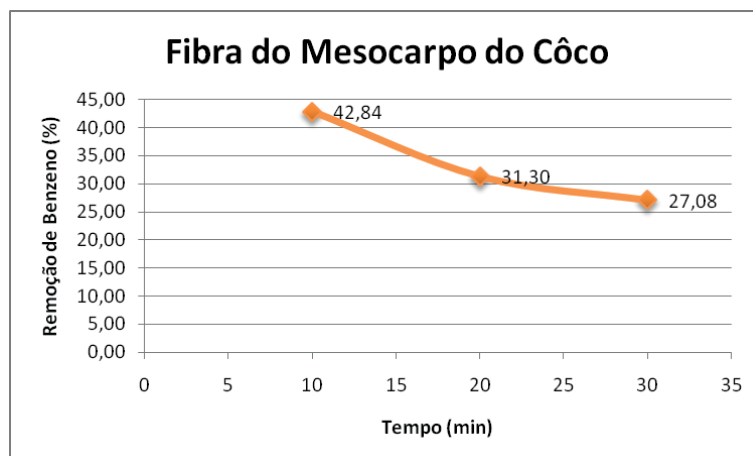


Figura 4: Remoção de benzeno através da fibra do mesocarpo do côco.

Assim como a fibra do mesocarpo do côco, a fibra da paina apresentou saturação (máxima adsorção do analito) em curto espaço de tempo (10 minutos), ocorrendo, posteriormente, um processo de decaimento da atividade do bioissorvente. Durante o experimento, foi observado que neste curto intervalo de tempo, a fibra da paina também absorveu água, reduzindo assim, o volume final da solução em agitação, comportamento tal que não foi observado aos 20 e 30 minutos de agitação. Na Figura 5 estão apresentados os resultados obtidos a partir do tratamento da solução aquosa de benzeno em sistema fechado usando a fibra da paina como bioissorvente.

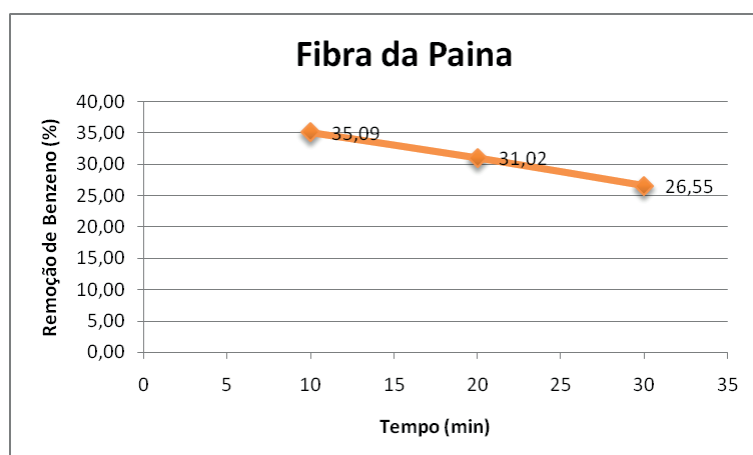


Figura 5: Remoção de benzeno através da ação da fibra da paina.

Os ensaios realizados com o pó da fibra do mesocarpo do côco apresentam resultados muito similares aos resultados obtidos para os ensaios realizados com a fibra do mesocarpo do côco, uma vez que houve remoção de aproximadamente 40% de benzeno da solução aquosa. Porém, no decorrer do tempo, houve uma queda muito

revelante nestes resultados de remoção, visto que em 20 e 30 minutos de agitação magnética, o pó do mesocarpo do côco não removeu nem ao menos um quarto de benzeno remanescente da solução. Na Figura 6, estão apresentados os resultados obtidos a partir do tratamento da solução aquosa de benzeno pela ação do pó do mesocarpo do côco utilizado como bioissorvente.

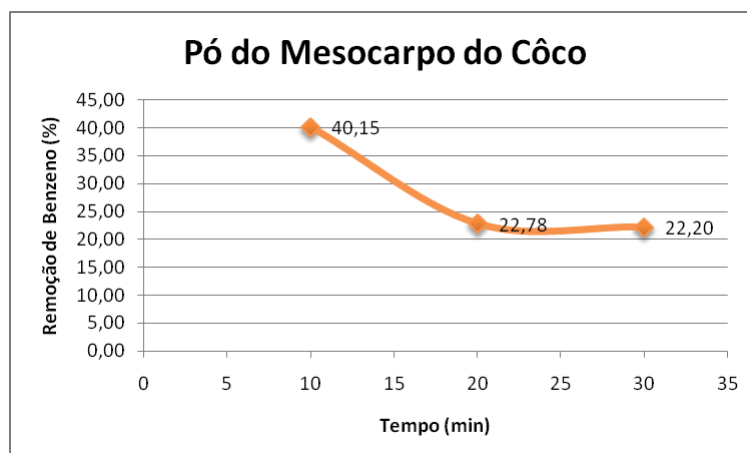


Figura 6: Remoção do benzeno através da ação do pó do mesocarpo do côco.

Segundo Annunciado (2005), as fibras da paina e do mesocarpo do côco apresentam grande potencial de sorção em um curto espaço de tempo, indicando que as mesmas poderiam ser utilizadas para um uso rápido em combate à derramamentos. Ele também afirma que as mesmas fibras devem apresentar alta flutuabilidade, ou seja, devem se manter na superfície da solução de modo a proporcionar uma remoção mais eficiente, dado que o composto tende a se volatilizar. Com base nisso, tem-se a justificativa para os melhores resultados de adsorção utilizando as fibras do mesocarpo do côco e da paina, uma vez que o pó do mesocarpo do côco não permaneceu flutuando na solução em agitação.

3.7 Adsorção em Sistema de Leito Fixo

Assim como nos ensaios de adsorção em sistema fechado, nos ensaios em leito fixo também foram pesadas três massas da fibra e do pó do mesocarpo do côco, e da paina para preenchimento das colunas. As massas podem ser observadas na tabela 2.

Esta etapa foi realizada através do bombeamento da solução aquosa de benzeno através de uma coluna de vidro, contendo os bioissorventes em seu interior, individualmente. Os resultados obtidos nestes ensaios foram relacionados na Figura 7.

Coluna	Massa da Fibra do Mesocarpo do Côco (g)	Massa do Pó do Mesocarpo do Côco (g)	Massa da Fibra da Paina (g)
1	5,0850	5,5792	2,2883
2	5,1797	5,5593	2,2991

3	5,1281	5,6052	2,2814
---	--------	--------	--------

Tabela 2: Massas utilizadas no ensaio em leito fixo.

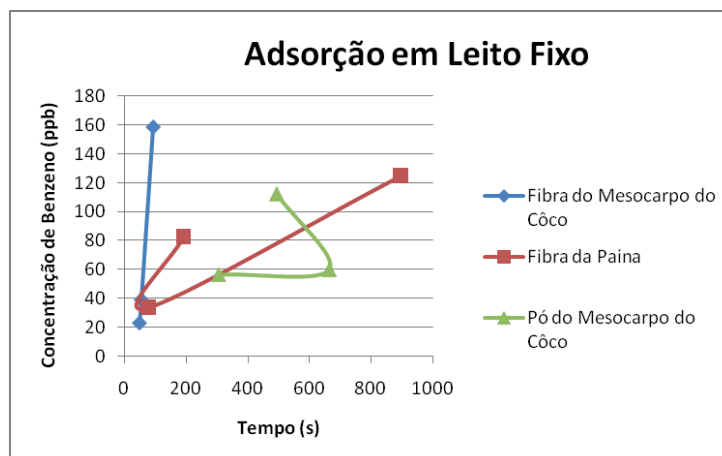


Figura 7: Remoção de benzeno através da ação dos biossorbentes em leito fixo.

A fibra do mesocarpo do côco removeu aproximadamente 92% do benzeno presente na solução inicial este processo ocorreu em aproximadamente 1 minuto para cada amostra. O tempo de contato sorbato/sorbente foi maior, aproximadamente 8,13 minutos, em consequência da estrutura deste biossorbente, que permitiu maior grau de empacotamento no interior da coluna. As massas da fibra e o pó do mesocarpo do côco utilizadas para preenchimento da coluna foram aproximadamente 5,0 g. Já a fibra da paina obteve remoção de 91,66% do benzeno presente na solução inicial. Devido a sua hidrofobicidade e fluatuabilidade, foram necessários aproximadamente 2,3 g deste biossorbente para realização do preenchimento da coluna e, devido ao seu alto grau de inchamento, a solução levou cerca de 6 minutos para atravessar a coluna.

4 | CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a possibilidade da remoção de um composto petroquímico poluente de meios hídricos, benzeno. Isto se deu através do tratamento, pela ação de biossorbentes, de uma solução aquosa contaminada com o analito em questão. De maneira geral, a fibra da paina, bem como a fibra e o pó do mesocarpo do côco, se mostraram materiais que possuem eficiência no que diz respeito ao processo de adsorção do benzeno.

Os experimentos de adsorção em agitação mostraram que os biossorbentes apresentaram grandes potenciais de sorção em um curto espaço de tempo, porém, após esse pico há um decaimento na quantidade de benzeno removido após 10 minutos em sistema fechado.

Os experimentos de adsorção realizados em leito fixo não apresentaram um

comportamento padronizado, uma vez que não foi possível replicar o conteúdo das colunas devido à estrutura dos adsorventes possuírem natureza heterogênea e a solução não fluiu uniformemente nas colunas, porém foram satisfatórios, uma vez que o potencial de remoção ficou entre 91,6% e 92,0% de remoção de benzeno.

Em geral, os biossorventes que possuíram os melhores resultados podem ser classificados na ordem fibra do mesocarpo do côco < fibra de paina < pó do mesocarpo do côco.

Com isso, o emprego desta biomassa enquanto sorventes se apresenta como uma estratégia promissora no tocante ao seu aproveitamento, conferindo-lhe valor agregado, além da possibilidade da contribuição com a sustentabilidade e reuso dos biossorventes.

É possível observar que os adsorventes não apresentaram um comportamento padronizado, uma vez que não foi possível replicar o conteúdo das colunas devido à estrutura dos adsorventes possuírem natureza heterogênea e a solução não conseguiu fluir uniformemente nas colunas.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, por fornecer toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ANNUNCIADO, T. R. *Estudo da Chorisia Speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo*. 2005, 106p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Curitiba - PR.

BRANDÃO, P. C. *Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes*. 2006, 160p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Pós-Graduação em Engenharia Química. Uberlândia – MG.

ECLYCLE. *Benzeno: a ameaça volátil*. Encontrado em < <http://www.ecycle.com.br/component/content/article/63/2213-o-que-e-benzeno-liquido-incolor-inalacao-exposicao-ambiente-de-trabalho-industria-petroquimica-ppm-agua-produtos-alimenticios-cancerigeno-efeitos-cefaleia-consusao-tremor-como-evitar-exposicao.html> >, 2013.

JESUS, N. N. M. *Remoção de céσιο e amerício utilizando fibra de côco para aplicação no tratamento de rejeitos radioativos*. 2013, 80p. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Programa de Pós Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. São Paulo - SP.

KARADAG, K.; YATI, I.; SONMEZ, H. B. *Effective clean-up of organic liquid including BTEX, fuels, and organic solvents from the environment by poly(alkoxysilane) sorbents*. Journal of Environmental Management. Vol 174. p. 45-54. 2016.

LIMA, L. M. R.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, V. L. M. M. *Avaliação da ampliação de escala na adsorção de gasolina em leito fixo com biomassa bagaço de cana-de-açúcar*. XVIII Congresso Brasileiro de

Engenharia Química (COBEQ2010) e 8o Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA2010), Foz do Iguaçu, PR, 2010

LIMA, L. M. R.; SOUZA, R. S.; LIMA, E. G.; SANTOS, D. V. M.; SILVA, V. L. M. M. **Sistema de adsorção em leito diferencial para remoção de gasolina e óleo diesel em corpos d'água.** 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção (9º EBA), CDRom, Recife, PE, 2012.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. **Efeitos da exposição ao benzeno para a saúde.** Série Benzeno, Fascículo 01. FUNDACENTRO, 2012.

MORAIS, V. L. M. **Purificação de efluentes contaminados com hidrocarbonetos por adsorção em leito fixo de biomassa.** 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB.

OLIVEIRA, A. F.; LEÃO, A. L.; CARASCHI, J. C.; OLIVEIRA, L. C.; GONÇALVES, J. E. **Características físico-químicas, ebergética e desempenho da fibra de côco na sorção de óleos diesel e biodiesel.** Revista Energia na Agricultura. Vol 26. Nº 3. p. 1-13. 2011.

SANTOS, E. G. **Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorventes.** 2005, 229p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos. Campina Grande – PB.

SILVA, A. A. **Estudo de Argilas Organofílicas destinadas à Separação Óleo/Água.** 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Campina Grande - PB.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. **Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea.** Quím. Nov., v. 34, n. 1, p. 101- 105, 2011

WAN, Q.; GAO, G.; ZHANG, L. **Determination of Acrylonitrile in Solid Waste by Automatic Headspace Gas Chromatography.** *Procedia Environmental Sciences.* Vol 31. p. 241-246. 2016.

REMOÇÃO DE FENOL EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS ATRAVÉS DE BIOFILME SUPOSTADO EM CARVÃO ATIVADO ESTUDO EM BATELADA

Josiane Bampi

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Laboratório de Efluentes e Resíduos, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim – RS

Heraldo Baialardi Ribeiro

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim - RS

Tainá Cristini Da Silva

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Laboratório de Efluentes e Resíduos, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim – RS

Adriana Dervanoski

Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Laboratório de Efluentes e Resíduos, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim – RS

Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Erechim - RS

RESUMO: Muitos são os compostos tóxicos que podem ser encontrados em efluentes industriais. O fenol se destaca por ser largamente utilizado em indústrias petroquímicas, têxteis, de papel e celulose, de tinta, desinfetantes e outras e por apresentar alto potencial recalcitrante e de acumulação no meio ambiente. Dentre as

técnicas de tratamentos para estes efluentes se sobressaem os métodos biológicos, como a biorremediação. Neste trabalho associou-se à técnica de biorremediação, a formação de um biofilme em um suporte de carvão ativado, para a degradação do composto fenol em um reator batelada. Analisou-se a afinidade entre o biofilme e o substrato através de curvas de biodegradação, sendo que as cinéticas dos biorreatores foram realizadas nas concentrações de 50, 100 e 150 mg L⁻¹ de fenol, à 25 °C e sob uma agitação de 150 rpm. Através do experimento nota-se uma relação direta entre quantidade de substrato e velocidade de consumo.

PALAVRAS-CHAVE: biodegradação; biorreatores; biorremediação.

ABSTRACT: Many are the toxic compounds that can be found in industrial effluents. Phenol stands out as being widely used in the petrochemical, textile, pulp and paper, ink, disinfectant and other industries and has a high potential for recalcitrant and accumulation in the environment. Among the treatment techniques for effluents, biological methods stand out, such as bioremediation. In this work, the formation of a biofilm in an activated carbon was utilized with the bioremediation technique, for the degradation of the phenol in a batch reactor. The affinity between the biofilm and the substrate

was analyzed through the biodegradation curves, the kinetics were performed at the concentrations of phenol 50, 100 and 150 mg L⁻¹ at 25° C and under agitation of 150 rpm. Through the experiment the direct relation between the amount of substrate and the speed of consumption is noticed.

KEYWORDS: biodegradation; bioreactors; bioremediation.

1 | INTRODUÇÃO

O montante de águas residuais geradas nos processos industriais com o decorrer do tempo passou a ser uma das maiores formas de contaminação do meio ambiente. Muitos são os compostos tóxicos que podem ser encontrados nestes efluentes. Dentre eles, os compostos fenólicos se destacam por serem largamente liberados na natureza, na forma de subprodutos dos processos industriais.

Em petroquímicas, os processos de refino do petróleo para a produção de borracha, gasolina, plásticos, óleos e outros, geram águas residuais que podem conter níveis de fenóis entre 20 a 200 mg L⁻¹ (MEDEL et al., 2018). Indústrias têxteis nos processos de lavagem, através do uso de surfactantes e de acabamento de peças produzem efluentes com presença deste contaminante (NIMKAR, 2018; VALH, et al., 2011). No trabalho de Hussain et al. (2018), encontra-se uma concentração de 0,86 mg L⁻¹ de fenol neste tipo de efluente.

Em indústrias de papel e celulose, através dos processos de branqueamento do papel, há a geração de compostos fenólicos que podem chegar a concentrações nos efluentes em torno de 60 mg L⁻¹, segundo os trabalhos de Ali et al. (2001) e Brink et al. (2017).

As indústrias citadas ocupam, respectivamente, a primeira, a quinta e a sexta posição das atividades mais geradoras de poluentes, sendo assim as maiores causadoras de impactos ambientais (PATEL, et al., 2017). Ramos industriais destinados a produção de farmacêuticos, tintas, desinfetantes, pesticidas e alcatrão também apresentam a formação de resíduos com estes compostos (MICHAŁOWICZ, et al., 2007; CHRAIBI, et al., 2016).

Os riscos associados aos compostos fenólicos são devidos ao seu potencial recalcitrante à degradação e de acumulação no meio ambiente. Desde 1985 a US EPA classificou estes compostos como poluentes prioritário por seu caráter tóxico a micro-organismos, mesmo em baixas concentrações, com limite admissível estipulado em 0,1 mg L⁻¹ para efluentes líquidos (EL-NAAS, et al., 2010). A legislação brasileira que trata sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes e águas, são a resolução do CONAMA n. 430 de 2011 e a n. 357 de 2005. A resolução n.430, estabelece os limites máximos para as concentrações de fenóis totais em efluente, já a n.357 legisla sobre as águas doces, salinas e salobras. Segundo a resolução n.357, águas doces enquadradas nas Classes 1 e 2 devem obedecer ao padrão de 0,003

mg L⁻¹ de fenóis totais, águas doces de Classe 3 devem apresentar um valor máximo de 0,01 mg L⁻¹ e águas de Classe 4 não devem ultrapassar o limite de 1,0 mg L⁻¹ de fenol. As águas salinas com Classe de qualidade 1 e 2 têm um padrão estipulado em 60 µg L⁻¹ e as águas salobras de Classe 1 e 2 devem obedecer a concentração limite de 0,003 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

Vários são os métodos desenvolvidos para a descontaminação dos corpos d'água, dentre esses os processos biológicos se destacam por possuir baixo custo de aplicação e alta eficiência. Os processos biológicos de biorremediação baseiam-se no uso de micro-organismos adaptados a ambientes contaminados com compostos orgânicos. A degradação destes compostos ocorre através de processos enzimáticos, onde há quebra de moléculas complexas em outras mais simples, para a obtenção de energia por parte dos micro-organismos.

A biorremediação de compostos xenobióticos está diretamente relacionada com as condições ambientais do processo, como o pH, a temperatura, a concentração de oxigênio dissolvido e de nutrientes disponíveis. Além disso, esta técnica está sujeita a fatores biológicos, como a formação de subprodutos inibidores durante as reações de degradação e ao número e o tipo de micro-organismo presentes. Nestes processos a estrutura do composto químico e as propriedades do transporte celular também devem ser considerados (HARITASH, et al., 2009; ANDRADE, et al. 2010; PEREIRA e FREITAS, 2012).

Por exemplo, observa-se que a exposição à compostos fenólicos em concentrações maiores que 200 mg L⁻¹ acarreta em inibição microbiana. Sendo que, para concentrações maiores que 3000 mg L⁻¹ existe a completamente inviabilização dos microrganismos (MEDEL, et al., 2018).

A técnica de biorremediação pode ser associada à formação de biofilmes. Os biofilmes são agregados microbianos aderidos a superfícies, que vivem em conjunto dentro de uma matriz polimérica extracelular. Isto lhes conferem maior resistência as variações externas do ambiente, como temperatura, pH, concentrações de nutrientes e de agentes tóxicos (VON BOROWSKI, et al., 2018).

Outras vantagens possibilitadas pela formação de um biofilme são a maior concentração de biomassa; a coexistência da atividade metabólica anóxica e aeróbia dentro do mesmo ecossistema de biomassa; a aplicação de maior carga orgânica; a grande área de transferência de massa entre as fases (MASSALHA, et al., 2007).

O desenvolvimento de biofilmes em materiais inertes porosos se justifica pela ampla área superficial apresentada por estes materiais. Esta característica possibilita que materiais como o carvão ativado sejam altamente eficientes na fixação e estabilização de uma grande concentração de biomassa.

Levando tudo isso em consideração o objetivo geral deste trabalho foi realizar a biodegradação associada a formação de biofilme, em sistema de batelada do contaminante fenol.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Suporte para imobilização da biomassa

Como suporte para o crescimento microbiano utilizou-se carvão de casca de coco, ativado termicamente. O carvão passou por um processo de lavagem com água seguido por um processo de secagem, primeiro em estufa durante 2 horas, a 105-110 °C e posteriormente em forno mufla, por 4 horas, a 400 °C.

2.2 Inóculo microbiano

O inóculo microbiano foi obtido através da coleta de uma amostra procedente da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose.

2.3 Sistema de Crescimento do biofilme

O crescimento do biofilme ocorreu em biorreatores em um sistema de batelada alimentada. Como suporte para o crescimento microbiano utilizou-se 40 g de carvão ativado. Os reatores contendo o carvão foram inoculados com 50 mL de efluente (lodo) e nutridos através de 230 mL de uma solução mineral, que continha macro e micronutrientes, além de uma solução tampão (pH \approx 7,0).

O experimento foi conduzido a 150 rpm e temperatura de 25°C. A fonte de carbono e de minerais para crescimento e manutenção microbiana fundamentou-se no trabalho de Mello (2007), sendo feito o desenvolvimento do biofilme por um período de 4 meses.

2.4 Efluente sintético

O preparo do efluente sintético foi realizado utilizando o reagente Fenol (PA 99%), diluído em água destilada, nas concentrações de 50, 100 e 150 mg L⁻¹, sendo o pH utilizado em todos os experimentos o natural da solução (6,0 a 7,0).

2.5 Metodologia Analítica

2.5.1 Caracterização do Inóculo

Com o objetivo de conhecer as condições ambientais naturais do inóculo foram feitas análises de caracterização do efluente. Através de equipamentos de bancada determinou-se pH, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica. As concentrações de fenol, DQO e de sólidos suspensos e voláteis foram realizadas segundo as metodologias do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005).

2.5.2 Análise de Fenol

As concentrações de fenol das amostras avaliadas foram realizadas através do método fotométrico direto utilizando 4-aminoantipirina, de acordo com ABNT NBR 10740 (1989).

2.6 Procedimento Experimental

2.6.1 Cinética de Biodegradação em batelada

As cinéticas de biodegradação para o fenol, foram realizadas em ensaios em duplicata, sendo as análises de fenol em triplicata. Através de um sistema em batelada, sob agitação de 150 rpm, o primeiro ponto da cinética, considerado como o tempo 0, foi coletado logo após a adição do efluente sintético no biorreator. Os demais pontos da curva de biodegradação foram coletados a cada 1 hora. Durante a cinética houve o monitoramento de parâmetros como o pH, oxigênio dissolvido, além da concentração de fenol.

3 | RESULTADO E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização físico-química do inóculo

Para verificar as condições do inóculo utilizado para o crescimento do biofilme foi realizada a caracterização físico-química do mesmo, apresentada na Tabela 1.

Parâmetros	Média
pH	7,1 ± 0,1
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	4,1 ± 0,1
Condutividade (μS cm ⁻¹)	809,9± 2,2
Fenol (mg L ⁻¹)	108,3 ± 9,6
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	113,3± 9,4
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	895,0± 12,5
Sólidos Suspensos Voláteis (mg L ⁻¹)	154,0 ± 12,4

Tabela 1 – Caracterização físico-química do inóculo obtido na estação de tratamento de efluentes (ETE) da indústria de papel e celulose

3.2 Cinética de biodegradação de fenol

Os ensaios cinéticos de biodegradação, em batelada de água residuária sintética contendo fenol, o biorreator foi submetido a três diferentes concentrações: 150 mg L⁻¹, 100 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹, estas concentrações foram escolhidas com base em dados da literatura, visto que, concentrações maiores podem inibir o crescimento dos micro-organismos ou até mesmo ser letal (SANTOS & LINARDI, 2003; BERA *et al.*, 2017).

A Figura 1 abaixo apresenta a cinética de biodegradação do fenol nas diferentes

concentrações avaliadas.

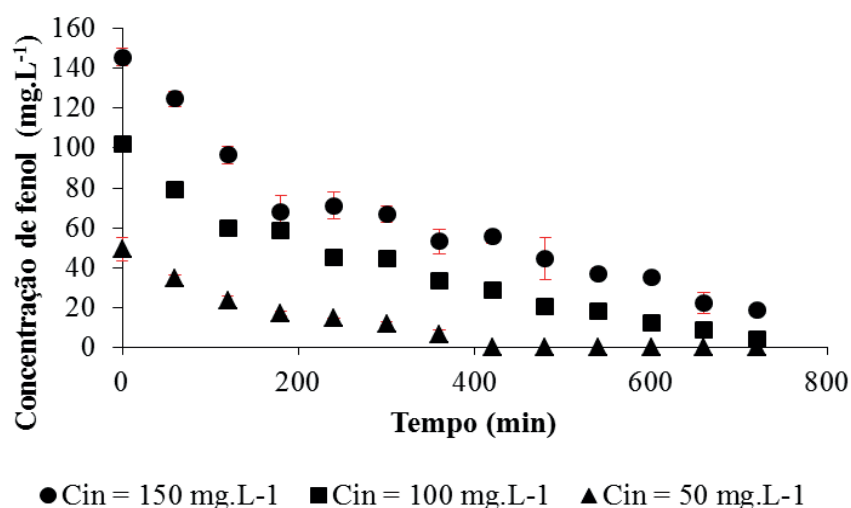


Figura 1- Cinética de biodegradação de fenol nas concentrações de 150, 100 e 50 mg L⁻¹

Com base nos resultados obtidos, foi possível verificar que a biomassa foi capaz de degradar quantidades de fenol em diferentes concentrações iniciais. Os experimentos foram realizados em ensaios com duração de 22 horas (1420 minutos), porém no espaço de tempo de 720 minutos, houve um consumo de 87% do fenol pela biomassa na concentração de 150 mg L⁻¹. Para as concentrações de 100 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ o substrato foi consumido 100% num espaço de tempo de 420 minutos e 720 minutos, respectivamente. Sendo assim ao final do período aproximado de 720 minutos, a concentração de fenol remanescente é aproximadamente zero para as concentrações de 50 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ e próximo de 20 mg L⁻¹ para maior concentração estudada de 150 mg L⁻¹.

A velocidade de consumo do substrato até os primeiros 60 minutos ocorre a uma média de $3,5 \times 10^{-1}$ mg L⁻¹.min⁻¹ para a concentração de 100 mg L⁻¹, diminuindo à quinta parte após este tempo até consumo total em torno de 720 minutos. Para a concentração de 150 mg L⁻¹ o consumo do substrato nos primeiros 60 minutos ocorre numa velocidade média de $4,3 \times 10^{-1}$ mg L⁻¹.min⁻¹, diminuindo à quarta parte após este tempo. Para as maiores concentrações estudadas, percebe-se que em 800 minutos não houve um equilíbrio, necessitando assim de maior tempo de cinética para total biodegradação do fenol.

Para concentração de 50 mg L⁻¹ a velocidade de consumo do substrato até 120 minutos ocorre a um valor médio de $4,3 \times 10^{-1}$ mg L⁻¹ min⁻¹, chegando a consumir a metade do substrato antes dos 300 minutos. Após este período ocorre uma desaceleração na velocidade de consumo ($8,5 \times 10^{-2}$ mg L⁻¹ min⁻¹) até se chegar ao consumo total do contaminante.

A Tabela 2 apresenta um resumo dos valores experimentais obtidos na cinética de biodegradação do fenol em biorreator de agitação orbital em diferentes concentrações iniciais consideradas.

Observou-se que no início do processo existe uma maior concentração de substrato a qual é consumida numa maior velocidade. À medida que a concentração de substrato diminui a velocidade de degradação tende a diminuir, indicando que a velocidade de degradação é proporcional à concentração do substrato (YANG & HUMPHREY, 1975).

Concentração	Biodegradação (%)	Tempo (min)	Velocidade (mg L ⁻¹ .min. ⁻¹)
150 mg L ⁻¹	87	720	4,3x10 ⁻¹ (entre 0 e 120 min) ^a
			8,5x10 ⁻² (entre 120 e 720 min)
100 mg L ⁻¹	100	720	3,5x10 ⁻¹ (entre 0 e 60 min)
			8,3X10 ⁻² (entre 60 e 720 min)
50 mg L ⁻¹	100	420	4,3x10 ⁻¹ (entre 0 e 120 min)
			8,5x10 ⁻² (entre 120 e 420min) ^b

Tabela 2 – Velocidades de biodegradação do fenol em diferentes concentrações iniciais obtidas através do estudo cinético

^a Consumo de 34% em 180 minutos;

^b Em 300 minutos 50% do substrato foi consumido.

4 | CONCLUSÕES

Através deste trabalho foi possível concluir que o uso de biofilme suportado em carvão ativado foi efetivo no processo de biodegradação do efluente sintético contendo fenol, sendo que a remoção dependente da concentração do contaminante avaliada.

5 | AUTORIZAÇÕES/RECONHECIMENTO

Ao submeter o trabalho, os autores tornam-se responsáveis por todo o conteúdo da obra.

REFERÊNCIAS

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 175-196, 2001.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed., Washington: APHA/AWWA/ WEF, 2005.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclét. Quím.**, v. 35, p. 17-43 2010.

BERA, S.; ROY, A. S.; MOHANTY, K. Biodegradation of phenol by a native mixed bacterial culture isolated from crude oil contaminated site. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 121, p. 107-113, 2017.

BRASIL. **Resolução nº 357**, de 2005. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf>. Acesso em: out 2018.

BRASIL. **Resolução nº 430**, de 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: out 2018.

BRINK, A.; SHERIDAN, C. M.; HARDING, K. G. kinetic study of a mesophilic aerobic moving bed biofilm reactor (MBBR) treating paper and pulp mill effluents: The impact of phenols on biodegradation rates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, p. 35-41, 2017.

CHRAIBI, S.; MOUSSOUT, H.; BOUKHLIFI, F.; AHLAFI, H.; ALAMI, M. Utilization of Calcined Eggshell Waste as an Adsorbent for the Removal of Phenol from Aqueous Solution. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 06, n. 04, p. 132–146, 2016.

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 997–1005, 2010.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C.P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 1-15, 2009.

HUSSAIN, Z.; ARSLAN, M.; MALIK, M. H.; MOHSIN, M.; IQBAL, S.; AFZAL, M. Treatment of the textile industry effluent in a pilot-scale vertical flow constructed wetland system augmented with bacterial endophytes. **Science of the Total Environment**, v. 645, p. 966–973, 2018.

MASSALHA, N.; BASHERR, S.; SABBAH, I. Effect of adsorption and bead size of immobilized biomass on the rate of biodegradation of phenol at high concentration levels. **Industrial and Engineering Chemical Research**. v.46, n.21, 2007.

MICHAŁOWICZ, J.; DUDA, W. Phenols - Sources and toxicity. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 16, n. 3, p. 347–362, 2007.

MEDEL, A.; LUGO, F.; MEAS, Y. Application of Electrochemical Processes for Treating Effluents From Hydrocarbon Industries. **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**, p. 365-392, 2018.

MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

NIMKAR, Ullhas. Sustainable chemistry: A solution to the textile industry in a developing world. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 13–17, 2018.

PATEL, A.; ARORA, N.; PRUTHI, V.; PRUTHI, P. A. Biological treatment of pulp and paper industry effluent by oleaginous yeast integrated with production of biodiesel as sustainable transportation fuel. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 2858-2864, 2017.

PEREIRA, A. R. B.; FREITAS, D. A. F. Uso de microorganismos para a biorremediação de ambientes impactados. **Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.6, p. 975 – 1006, 2012.

SANTOS, V.L.; LINARDI, V.R. Biodegradation of phenol by a filamentous fungi isolated from industrial effluents – identification and degradation potential. **Process biochemistry**, p. 1-7, 2013.

VALH, J. V.; LE MARECHAL, A. M.; JERIC, T.; SIMON, E. **Water in the Textile Industry**. Elsevier B.V., p. 685-703, 2011.

VON BOROWSKI, R. G.; MACEDO, A. J.; GNOATTO, S. C. B. Peptides as a strategy against biofilm-forming microorganisms: Structure-activity relationship perspectives. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 114, n. July 2017, p. 114–137, 2018.

YANG, R. D.; HUMPHREY, A E. Dynamic and steady state studies of phenol biodegradation in pure and mixed cultures. **Biotechnology and bioengineering**. v. XVII, 1211-1235, 1975.

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE VERMICULITA ATIVADA POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA PARA REMOÇÃO DE BTX EM ÁGUA

Débora Karina da Silva Guimarães

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

Nayonara Karolynne Costa de Araújo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

Amanda Duarte Gondim

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

Djalma Ribeiro da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

RESUMO: A técnica de adsorção utilizando argilas para remoção de orgânicos constitui um dos principais métodos de tratamento de efluentes, pois envolve materiais considerados eficientes, de grande área superficial, baixo custo, alta disponibilidade no mercado, além de serem, em geral, regeneráveis. O objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência de remoção de BTX por processo de adsorção utilizando a vermiculita modificada por lixiviação ácida (VA). Os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura média de 20 °C, com pH 6,0 e variando-se a concentração da argila em 5, 10 e 20 g.L⁻¹, num tempo de reação de 120 minutos. Os resultados mostraram que para todos os ensaios, VA apresentou boa capacidade de remoção dos BTX.

Considerando-se, a concentração de 5 g.L⁻¹, como sendo a condição mais efetiva nesse estudo de adsorção, com remoção próxima a 90% para o tolueno e xilenos, e em torno de 80% para o benzeno.

PALAVRAS-CHAVE: vermiculita; adsorção; BTX.

ABSTRACT: The adsorption technique using clays to remove organic is one of the main methods of treatment of effluents, because it involves materials considered efficient, of great surface area, low cost, high availability in the market, besides being, in general, regenerable. The main objective of this work is to evaluate the efficiency of removal of BTX by adsorption process using the modified vermiculite by acid leaching (VA). The adsorption tests were performed at a mean temperature of 20 °C, pH 6.0 and the concentration of the clay was varied at 5, 10 and 20 g.L⁻¹, in a reaction time of 120 minutes. The results showed that for all the tests, VA presented good BTX removal capacity. Considering the concentration of 5 g.L⁻¹, as the most effective condition in this adsorption study, with removal near 90% for toluene and xylenes, and around 80% for benzene.

KEYWORDS: vermiculite; adsorption; BTX.

1 | INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional e a busca pelo suprimento da demanda mundial vêm causando o aumento das atividades industriais, contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Nos últimos anos, têm sido cada vez mais freqüentes relatos de grandes quantidades de rejeitos gasosos, líquidos e sólidos considerados extremamente nocivos ao meio ambiente (Freire *et al.*, 2000).

Uma importante parcela do processo de contaminação de águas subterrâneas por compostos orgânicos que podem causar sérios problemas à saúde pública pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e seus derivados (Tiburtius *et al.*, 2004).

Esse tipo de contaminação também provém de atividades de agricultura (agrotóxicos e fertilizantes), fossas sépticas, aterros sanitários, acúmulo de produtos químicos e vazamentos de combustíveis (Kulkamp *et al.*, 2002).

A contaminação decorrente dos vazamentos em tanques de estocagens de postos de combustíveis tem sido preocupação mundial e vem sendo bastante discutida por pesquisadores por estarem diretamente ligados a prestação de serviços, onde se tem o manuseio de compostos, como os BTXs (benzeno, tolueno e xilenos). Estes compostos apresentam grande mobilidade, solubilidade em água e propriedades tóxicas que contaminam os poços com agressividade (Usepa, 1996).

A presença desses constituintes e de altas concentrações de sal torna difícil seu tratamento e descarte. Por isso, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter alternativas capazes de minimizar e extrair o máximo possível de contaminantes de águas naturais.

Dentre as técnicas convencionais utilizadas em tratamento de águas subterrâneas para a remoção de contaminantes orgânicos destacam-se os processos de adsorção, bioventilação, fitorremediação, biorremediação, tratamento *pump and treat*, injeção de ar, oxidação catalítica, entre outros (Júnior, 2013).

Em comparação a outros processos de separação, a adsorção possui algumas vantagens, dentre elas pode-se destacar a alta seletividade molecular, simplicidade, eficiência e o baixo custo do processo. Uma das etapas fundamentais desse processo é a escolha adequada do adsorvente, sua estrutura deve ser altamente porosa, com microporos responsáveis pelo alcance de uma alta área superficial, seletividade elevada, resistência mecânica, estabilidade térmica, perda de carga, inércia química, entre outros (Ruthven, 1984).

Adsorventes considerados eficientes em um processo de remediação de contaminantes de água, de baixo custo e que possuam alta disponibilidade no mercado, são as argilas naturais. O adsorvente que terá sua eficiência testada nesse trabalho para remoção de BTX é a vermiculita. Baseando-se em seu espaço interlamelar, esse argilomineral apresenta um elevado poder adsorvente, devido uma significativa área

superficial específica reativa, poder descorante e facilidade de troca iônica (França; Luz, 2002).

Devido ao arranjo estrutural da vermiculita, é ocasionado um desequilíbrio de cargas em sua estrutura, que é compensado pela presença dos cátions trocáveis. Esse fato torna difícil a troca de íons por componentes orgânicos, sendo necessária, em alguns casos, a busca por alternativas que aumentem a capacidade de adsorção da argila por esses contaminantes (Fernández *et al.*, 2013).

Um dos processos de modificação que tem se mostrado eficaz no que diz respeito à melhoria das propriedades da vermiculita é a ativação da argila por lixiviação ácida. O tratamento ácido consiste em aplicar soluções ácidas inorgânicas nas argilas, em geral, HCl ou H₂SO₄, com o objetivo de alterar suas estruturas e assim aumentar consideravelmente o poder adsorvente do material (Foletto *et al.*, 2001). Durante a ativação ácida, os cátions trocáveis das lamelas são substituídos por prótons H₃O⁺ provenientes do ácido, e os íons das camadas octaédricas e tetraédricas da argila são removidos da estrutura, por reação de dissolução, causando alterações na composição e geometria da superfície, com destruição parcial ou total da estrutura do argilomineral, à medida que mais solução ácida é adicionada ao meio reacional (Pentrák *et al.*, 2012).

Após a ativação, a vermiculita passa a apresentar microporos, estabilidade térmica e hidrotérmica, e sua área superficial específica se torna maior que a do mineral em seu estado natural.

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência de remoção dos BTX presentes em uma solução preparada a partir de uma amostra de gasolina do tipo C pertencente a um posto de combustível de Natal/RN, a fim de simular uma amostra real de água contaminada por vazamentos de tanques de estocagem, utilizando a vermiculita após tratamento por lixiviação ácida.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorvente e adsorvato

Os adsorvatos utilizados nos ensaios de remoção foram os compostos orgânicos benzeno, tolueno e xilenos presentes em amostras de solução sintética de uma amostra de gasolina do tipo C, pertencente a um posto de combustível de Natal/RN, em água. A concentração ideal encontrada foi de 18 µL de combustível por litro de solução.

Nesse estudo, o adsorvente utilizado foi a vermiculita. Amostras da argila natural foram adquiridas no município de Santa Luzia, no estado da Paraíba.

2.2 Purificação da argila

Realizou-se um pré-tratamento na argila com intuito de remover os materiais

orgânicos e impurezas. Lavou-se 400 g de vermiculita com água destilada, deixando-a secar, em seguida, à temperatura ambiente por 96 h. Adicionou-se 250 mL de uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio de pH 5, mantendo o sistema sob agitação mecânica e aquecido à 40 °C. As condições foram mantidas ao serem adicionados 240 mL de H₂O₂ a 30%, durante um período de 72 h. No final do processo a mistura foi filtrada, lavada três vezes com água destilada e seca a 90 °C durante 72 h (ALVES, 2009).

2.3 Obtenção da argila monoîônica (VNa⁺)

Reagiu-se 200g do material proveniente da etapa anterior com 500 mL de uma solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, por um período de 12 h, mantendo agitação constante e temperatura de 40 °C. Repetiu-se o procedimento por mais duas vezes. A argila foi lavada com água destilada e seca à vácuo à temperatura ambiente (ALVES, 2009).

2.4 Ativação ácida da vermiculita

Essa etapa foi baseada num estudo realizado por Temuujin, Okada e MacKenzie (2003). Lixiviu-se 200 g do material monoîônico com 10 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 2 mol.L⁻¹, por grama de argila limpa. O sistema foi mantido sob agitação, à 80 °C, durante 2 h. Após a ativação, pôs-se a mistura para decantar, lavando o sólido obtido exaustivamente com água destilada. Em seguida, foi seco à 110 °C durante 16 h.

Nesse trabalho, a argila ácida recebeu a denominação de VA.

2.5 Ensaio de adsorção

O estudo de adsorção dos compostos orgânicos pela vermiculita ativada (VA), para verificar a influência do tempo de contato na remoção dos monoaromáticos, se deu através da realização de diferentes reações, variando-se a concentração da argila em 5 g.L⁻¹, 10 g.L⁻¹ e 20 g.L⁻¹, colocadas em contato com 0,6 L de solução de gasolina.

As reações ocorreram à temperatura em torno de 22 °C, mantido sob agitação mecânica a 100 rpm, com tempo de duração de 120 min para cada ensaio. Alíquotas de 10 mL foram retiradas, em tempos de 0, 10, 30, 60, 90 e 120 min e levados para análise no cromatógrafo a gás.

2.6 Quantificação dos Btx

A identificação e quantificação dos BTXs foram obtidas através da análise realizada em um cromatógrafo a gás de marca SHIMADZU, modelo GC-2010, com detector de ionização em chama (FID). As análises foram gerenciadas pelo *software GC Solution®*.

A determinação quantitativa foi realizada por padronização externa utilizando uma curva de calibração com sete soluções padrões de concentrações de BTX entre 5 e 200 ppb, analisadas em triplicata, a partir da diluição de diferentes alíquotas de uma

solução comum contendo a mistura dos contaminantes em metanol, cuja concentração era de 100 ppm.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Identificação dos picos cromatográficos e curva de calibração

A sequência de eluição foi dada de acordo com os tempos de retenção de cada composto (Tabela 1), determinada pela ordem crescente de volatilidade.

Composto	Tempos de retenção (min)
Benzeno	5.220
Tolueno	7.953
<i>m,p</i> Xileno	11.143
<i>o</i> Xileno	11.441

Tabela 1: Tempos de retenção dos BTX

A Tabela 2 fornece informações a respeito das equações das retas das curvas de calibração e seus respectivos fatores de correlação (R^2) da regressão linear. As correlações obtidas apresentam valores acima de 0,99 conferindo confiabilidade aos ajustes aplicados na faixa de concentração de 5 a 200 ppb.

Composto	Equação	R^2
Benzeno	$y = 1,381138e-004x + 5,803294$	0,99816
Tolueno	$y = 1,420427e-004x + 6,892945$	0,99478
<i>m,p</i> Xileno	$y = 1,386427e-004x + 0,9943163$	0,99432
<i>o</i> Xileno	$y = 6,657445e-005x + 7,965572$	0,99459

Tabela 2: Equações da inclinação das curvas e os respectivos coeficientes de correlação (R^2)

3.2 Influência do Tempo de Reação E Concentração da Vermiculita

Para verificar a capacidade de adsorção de VA, calculou-se a eficiência de remoção (R) (%), dada em função das concentrações iniciais e finais dos BTX em meio aquoso, depois de decorridos os 120 minutos. O cálculo, representado pela Equação (1), foi aplicado nos resultados obtidos utilizando as diferentes concentrações das argilas estudadas.

$$R = (C_i - C_f)/C_i * 100\% \quad (1)$$

Onde:

R: Remoção (%);

C_i: Concentração inicial dos BTX (µg.L⁻¹);

C_f: Concentração final dos BTX (µg.L⁻¹).

A Tabela 3 apresenta os valores percentuais de remoção dos contaminantes para VA, após os 120 min de reação, trabalhando-se com concentrações de 5, 10 e 20 g.L⁻¹ da vermiculita. O pH natural das soluções manteve-se constante e igual a 6,0 durante todo o tempo de reação.

Concentração VA (g.L ⁻¹)	R (%)			
	Benzeno	Tolueno	m,pXileno	o Xileno
5	80,3	89,6	88,1	88,5
10	52,8	72,8	75,2	79,3
20	71,2	76,7	74,6	69,8

Tabela 3: Eficiência de remoção dos contaminantes em função da concentração de VA, após 120 min

De acordo com os dados fornecidos pela Tabela 3, é possível observar que a argila lixiviada apresentou boa capacidade de adsorção para todos os compostos, tendo em vista que conseguiu adsorver, em média, mais de 70% dos contaminantes. Esse efeito era o esperado, devido à lixiviação dos cátions presentes nas camadas tetraédricas, octaédricas e interlamelares, que provocou um aumento na porosidade e na área superficial específica, causando, conseqüentemente, um aumento na capacidade de adsorção do material. Observa-se que o sistema contendo 5 g.L⁻¹ de VA foi o que apresentou melhor resultado de remoção para todos os compostos, com eficiências superiores a 80%, e uma diferença mínima, em média, de mais 10% dentre as demais concentrações do adsorvente.

As Figuras 1, 2 e 3 ilustram a evolução da quantidade removida de BTX relativa de Cf/Ci em função do tempo de reação, avaliada durante 120 min, para os ensaios de adsorção utilizando VA nas diferentes concentrações. Observa-se que ao longo do tempo ocorre uma diminuição significativa da quantidade dos adsorvatos presentes na solução de gasolina, após o contato com as três concentrações de VA.

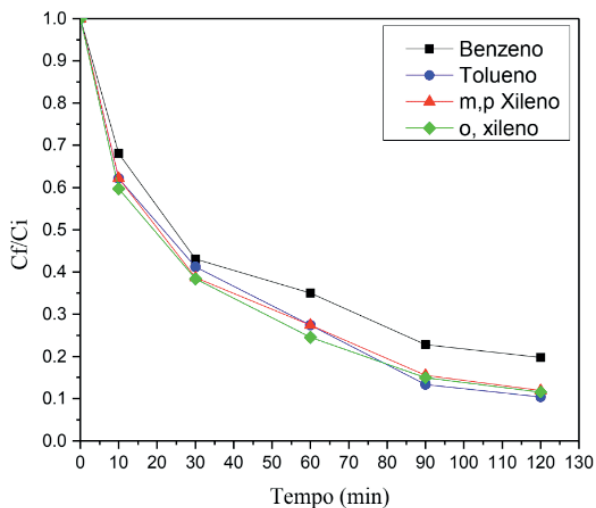


Figura 3: Estudo de adsorção dos BTX por VA: 5 g.L⁻¹

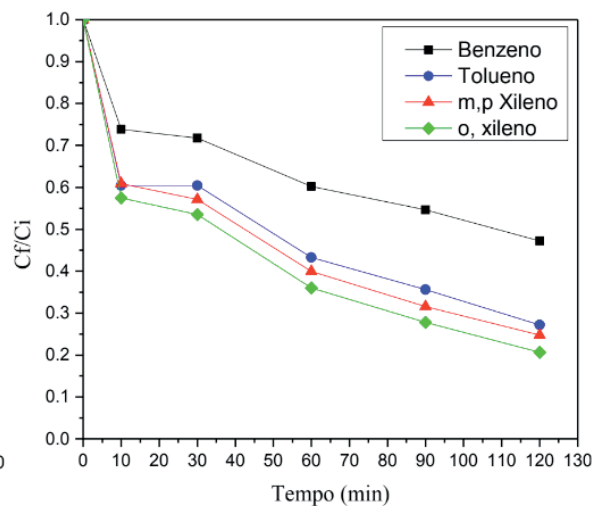


Figura 3: Estudo de adsorção dos BTX por VA: 10 g.L⁻¹

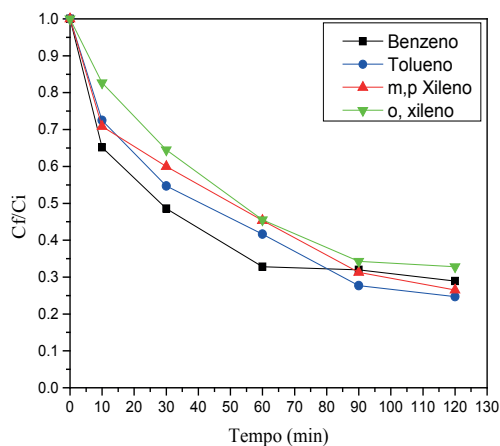


Figura 3: Estudo de adsorção dos BTX por VA: 20 g.L⁻¹

Verifica-se que o sistema contendo 5 g.L⁻¹ foi o que apresentou capacidade de adsorção bem como níveis de eficiência de remoção mais significativos, quando comparado as outras concentrações da vermiculita ácida, confirmando o que já foi discutido pela Tabela 3. Observa-se que ao atingir 90 min de reação, os ensaios realizados utilizando 5 e 20 g.L⁻¹ da argila, apresentam uma condição de equilíbrio de adsorção para praticamente todos os compostos, não havendo, portanto, variação significativa na quantidade adsorvida até o final da reação, com exceção do benzeno, que para a concentração de 20 g.L⁻¹ atinge essa situação de equilíbrio com apenas 60 min. Por outro lado, ao utilizar 10 g.L⁻¹ de VA, as quantidades adsorvidas de benzeno, tolueno e xilenos apresentaram aumento considerável até os 120 min. Nos últimos 30 min de reação ainda se consegue remover em torno de 5-8 % dos contaminantes, e diferentemente dos demais, o equilíbrio nesse instante ainda não foi atingido, sendo necessário um período ainda maior para a ocorrência desse equilíbrio.

Com as informações obtidas nessa etapa, podemos considerar que os tempos de equilíbrios de adsorção dos BTX ocorrem rapidamente, quando comparado a outros materiais utilizados na adsorção desses monoaromáticos, como, por exemplo, o carvão ativado, estudado por Souza *et al.*, (2012), que apresentou estado de equilíbrio em aproximadamente 800 min de reação. Esse fato pode ser explicado, devido à rápida adsorção que ocorre predominantemente na superfície externa do material, tornando-se mais lenta à medida que se difunde ao longo dos poros do adsorvente, geralmente, em materiais com menores graus de microporosidade.

Considerou-se a vermiculita ácida, na concentração de 5 g.L⁻¹, como sendo a condição mais efetiva nesse estudo de adsorção dos BTXs, apresentando remoção próxima a 90% para o tolueno e xilenos, e 80% para o benzeno, composto considerado de maior risco à saúde humana. O emprego de concentrações superiores não promoveu eficiências adicionais relevantes. O tempo de reação de 120 min foi escolhido como sendo ótimo, a fim de se garantir a adsorção máxima de todos os compostos, já que o tempo mínimo para que se estabelecesse o equilíbrio foi de 90 min.

4 | CONCLUSÃO

O ensaio que obteve melhor eficiência no resultado foi o de concentração 5 g.L⁻¹ de VA, com uma porcentagem máxima de remoção de 80,3%, 89,6%, 88,1% e 88,5% para o benzeno, tolueno, *m,p* xileno e *o* xileno, respectivamente, em relação as suas concentrações iniciais.

Na utilização de VA como adsorvente para BTX não foi observado uma diferença significativa nos resultados dos ensaios variando-se a concentração do adsorvente de 10 g.L⁻¹ para 20 g.L⁻¹.

Os dados de remoção em função do tempo de contato da argila com a solução sintética de gasolina mostraram que a remoção dos BTX ocorre rapidamente, necessitando de apenas 90 minutos para atingir o equilíbrio.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. P. M. *Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas*. 2009. 124f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba-PB.

FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D.; ARANBURU, I. Poly(L-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties. *European Polymer Journal*. v. 49, n. 6, p. 1257 – 1267, 2013.

FOLETTI, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. *Cerâmica*, v. 47, n. 304, p. 208-211, 2001.

- FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. Utilização de vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: XIX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALÚRGICA EXTRATIVA, 2002, Recife – Pernambuco. **Trabalhos Técnicos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002, p. 1-8.
- FREIRE, S. R.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
- JÚNIOR, A. C. G. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. *Inclusão Social*, v. 6, n. 2, p.105-113, 2013.
- KULKAMP, M. S.; CORSEUIL, H. X.; JR. AMORIM, C., J. Influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel etanol. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, p. 1-11, 2002.
- PENTRÁK, M.; CZÍMEROVÁ, A.; MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. *Applied Clay Science*, v. 55, p. 100-107, 2012.
- RUTHVEN, D. M. Principals of adsorption and adsorption processes. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.
- SOUZA, S. M. A. G. U.; LUZ, A. D.; SILVA, A. Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.51, p.6461–6469, 2012.
- TEMUUJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, K. J. D. Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. *Applied Clay Science*, vol. 22, p. 187– 195, 2003.
- TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.
- USEPA – Environmental Protection Agency. **How to effectively recover free product at leaking underground storage tanks sites – a guild for state regulators**. Washington, 1996. 165 p. (EPA-510-R-96-01).

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE BTX PRESENTE EM ÁGUA CONTAMINADA COM GASOLINA UTILIZANDO Fe/Al_2O_3 COMO ADSORVENTES

Nayonara Karolynne Costa de Araújo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

Débora Karina da Silva Guimarães

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

Amanda Duarte Gondim

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

Djalma Ribeiro da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal – RN

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção de BTX presente em uma amostra sintética de água contaminada com gasolina através de processos de adsorção, empregando a alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3) como catalisador heterogêneo. Foram realizados ensaios, onde foi colocada a solução sintética para reagir na presença de Fe/Al_2O_3 em um sistema fechado e agitação mecânica, variando a concentração do catalisador em 2, 4 e 6 $g.L^{-1}$. A cada 0, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos, foram retiradas alíquotas dessa solução, e levadas para análise através da técnica de CG-FID com extração por *headspace*. Os resultados indicaram que o Fe/Al_2O_3 a uma concentração de 6 $g.L^{-1}$ e o tempo de reação de 90 minutos resulta em um rendimento de 65,8% para a

remoção de benzeno, 89,1% em tolueno, 89,9% de a m,p - xileno e 93,3% para os θ -xilenos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; alumina; BTX; tratamento de água.

ABSTRACT: This work aimed to evaluate the efficiency of the removal of BTX present in a synthetic sample of water contaminated with gasoline through adsorption processes, using the iron - supported alumina (Fe/Al_2O_3) as a heterogeneous catalyst. Tests were carried out, where the synthetic solution was used to react in the presence of Fe / Al_2O_3 in a closed system and mechanical agitation, varying the concentration of the catalyst in 2, 4 and 6 $g.L^{-1}$. At 0, 10, 30, 60, 90 and 120 minutes, aliquots of this solution were removed, and taken for analysis by the CG-FID technique with headspace extraction. The results indicated that Fe/Al_2O_3 at a concentration of 6 $g.L^{-1}$ and the reaction time of 90 minutes resulted in a yield of 65.8% for the removal of benzene, 89.1% in toluene, 89.9% of m, p -xylene and 93.3% for θ -xylenes.

KEYWORDS: adsorption; alumina; BTX; water treatment.

1 | INTRODUÇÃO

Diante da crescente demanda por

recursos hídricos, a exploração da água subterrânea é uma alternativa para o abastecimento público e para o desenvolvimento econômico da sociedade, pois, além de ser abundante, normalmente apresenta melhor qualidade comparada às águas superficiais (CETESB, 2005).

As fontes de contaminação das águas subterrâneas são inúmeras, dentre elas atividades de mineração e uso de defensivos agrícolas (ALABURDA & NISHIHARA, 1998; REBOUÇAS, 1996), vazamentos de depósitos de lixo químico, derramamentos acidentais de produtos químicos e os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível (ALVES, 2012).

Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano (CORSEUIL & MARINS, 1997). Os maiores problemas de contaminação por vazamento de combustível são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno e xilenos (orto-, meta-; para-), denominados de BTX (SILVA et al., 2002), pois são os constituintes que têm maior solubilidade e mobilidade em água e, portanto, atingirão mais facilmente o lençol freático (MARIANO, 2006).

Diversas alternativas tecnológicas para tratamento de águas subterrâneas têm sido utilizadas, com diferentes índices de eficiência no controle da remoção de compostos orgânicos voláteis, tais como: eletrofloculação (POON, 1997), fotocatalise heterogênea (DONAIRE, 2007), fitorremediação (MORENO & CORSEUIL, 2001), porém entre tantas técnicas de tratamentos, o processo de adsorção tem sido destaque devido sua metodologia simples e viabilidade econômica, ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas, sendo também um dos métodos mais eficientes empregados na remoção de cor, odor, óleos e poluentes orgânicos (RAFATULLAH et al., 2010).

Inúmeros materiais podem ser utilizados como adsorventes, no entanto, os mais comumente empregados, segundo Geankoplis (1993) são: o carvão ativado, a sílica gel, a alumina, a peneira molecular de zeólitos e os polímeros sintéticos ou resinas. Porém, a aplicação de alumina como adsorvente no processo de adsorção para recuperação da água subterrânea tem sido uma rota alternativa e promissora para a remoção de compostos poluentes devido as suas propriedades físico-químicas no processo de adsorção (SMITH et al., 2005), como: elevada área superficial específica, grande quantidade de grupos funcionais de superfície e tamanho de poro adequado.

Diante do exposto e tendo em vista a grande preocupação com a crise e escassez dos recursos hídricos em todo o país, o presente trabalho visa avaliar a eficiência da alumina suportada com ferro ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) como adsorvente na remoção de BTX (benzeno, tolueno e xilenos) em água subterrânea, realizando ensaios de adsorção afim de encontrar as condições ótimas para se obter a maior eficiência da remoção desses compostos como um meio de purificar o efluente deixando-o em um limite adequado para ser devolvido ao meio ambiente.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo da solução sintética

Com a finalidade de reproduzir uma amostra real de água subterrânea contaminada com BTX, foi preparada uma solução sintética de água contaminada com gasolina, para isso utilizou-se gasolina - tipo C, de um posto de combustível localizado em Natal/RN.

2.2 Deposição do metal sobre o catalisador

A deposição do metal sobre o adsorvente foi realizada por impregnação com excesso de solvente utilizando-se o nitrato de ferro nonahidratado – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fonte de ferro. A concentração mássica percentual do ferro depositado em relação à massa do adsorvente (em base seca) foi fixada em 30 %.

2.3 Caracterização do adsorvente

a) Difração de Raios X

A difração de raios X é um método apropriado para caracterização e identificação da estrutura e das fases cristalinas presentes na amostra. As amostras foram caracterizadas em um difratômetro da SHIMADZU XRD 6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) a uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa 2θ de 5 - 100° com uma velocidade de varredura de 2° por minuto e usando um tempo de aquisição de 1s/passos.

A identificação das fases presentes na amostra é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

b) Fluorescência de Raios X

A técnica de fluorescência de Raios X fornece informações qualitativas e quantitativas da composição química de um material, e baseia-se na emissão de sinais de Raios-X de comprimento de onda característico de cada elemento presente na amostra quando átomos são excitados.

As análises foram realizadas utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRF-1800.

2.4 Ensaios de Adsorção

O estudo de adsorção dos compostos orgânicos (BTX) utilizando $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para identificar a influência do tempo de contato necessário para que fosse alcançado o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato deram-se através da realização de diferentes

ensaios, onde foi colocado a amostra sintética de gasolina para reagir em presença do adsorvente em um sistema fechado e agitação mecânica, variando a concentração do catalisador em 2 g.L⁻¹, 4 g.L⁻¹ e 6 g.L⁻¹.

Foram retiradas alíquotas de 10 mL foram retiradas, em tempos de 0,10, 30, 60, 90 e 120 minutos e levadas para análise através da técnica de cromatografia gasosa por ionização de chama (CG-FID) modelo GC-2010 da SHIMADZU, com extração por *headspace* no mesmo dia em que foi realizado o ensaio, para avaliar qual concentração do catalisador tem maior eficiência na remoção.

O método de extração para BTX em água subterrânea foi baseado no USEPA 8021b para voláteis aromáticos e halogenados por cromatografia gasosa usando detector por ionização em chama (FID), visto que é um método bastante utilizado para determinar os compostos orgânicos voláteis em uma variedade de matrizes, incluindo águas subterrâneas. A extração por *headspace* foi realizada usando o auto-amostrador automático, modelo AOC-5000, da SHIMADZU.

Um volume de 10 mL de amostra foi transferido para um vial de 20 mL e vedado com lacre de alumínio e septo de teflon, posteriormente introduzido no auto-amostrador automático. As condições de incubação do *headspace* estão apresentadas na Tabela 1. Após o período de incubação/extração foram recolhidos 1 mL do *headspace* confinado no frasco, por meio de uma seringa do tipo *gastight*, previamente aquecida a 85°C, em seguida injetada no cromatógrafo sob condições cromatográficas previamente estabelecidas (Tabela 2).

Condições de incubação do Headspace	
Temperatura de incubação, °C	85
Tempo de incubação, min	30
Temperatura da seringa, °C	90

Tabela 1. Condições de incubação do *headspace*.

Coluna	OV-624 (30m x 0,53mm)
Temperatura do forno	Inicial: 35°C, 7°C.min ⁻¹ até 180°C
Gás de arraste	N ₂ (6mL.min ⁻¹)
Gás da chama do FID	H ₂ e ar sintético
Temperatura do injetor	250°C
Modo de injeção	Splitless
Temperatura do FID	250°C
Gás de arraste	Nitrogênio
Tempo da corrida	25 min

Tabela 2. Condições cromatográficas estabelecidas para realizar as análises de BTX.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5 Caracterização do Adsorvente

Na Figura 1, é apresentado o difratograma da alumina suportada com ferro ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Verifica-se a partir da referência cristalográfica 46-1212, analisada pelo banco de dados JCPDS, do programa Crystallographic Search Match que correspondente à α -alumina de simetria hexagonal, obtida em fase única, corroborando com os resultados obtidos por Evangelista (2011). Há também a presença de picos correspondentes ao Fe_2O_3 , onde os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e 2θ dos difratogramas experimentais coincidem com os valores listados na ficha cristalográfica 33-664, do banco de dados JCPDS, do programa Crystallographic Search Match.

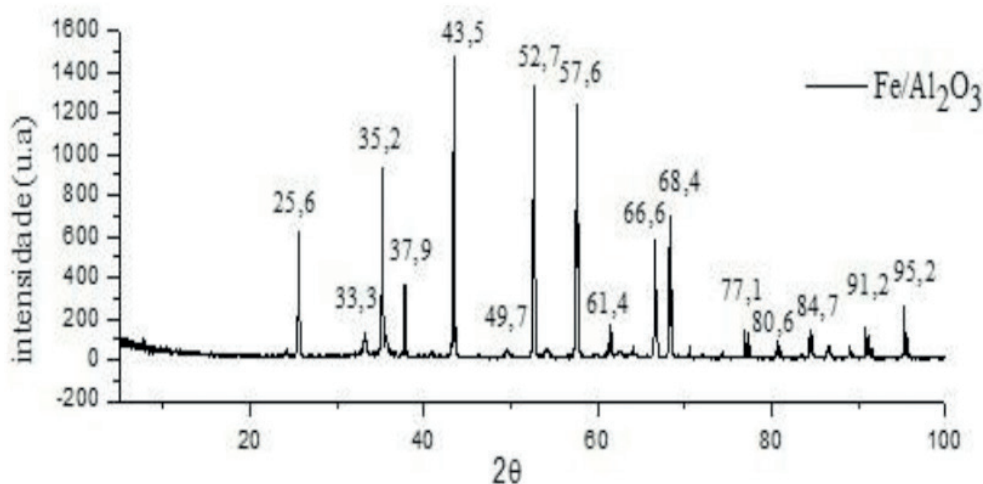


Figura 1. Análise de DRX da $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Os resultados de fluorescência (FRX) para a amostra suportada com ferro ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) são apresentados na Tabela 3.

Composição química	Quantidades (%)
Al	71,4231
Fe	28,3170
Impurezas	0,2598

Tabela 3: Composição química da amostra de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.6 Influência da concentração do adsorvente e o tempo de reação

Os potenciais de adsorção da $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram avaliados através do cálculo da eficiência de remoção (%), obtido a partir da seguinte relação entre as concentrações

iniciais (C_i) e finais (C_f) do componente adsorvido (Equação 1).

$$R (\%) = (C_i - C_f)/C_0 * 100\% \quad (1)$$

3.7 Influência da concentração do adsorvente e do tempo de reação utilizando alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3)

A Tabela 4 mostra as eficiências de remoção (%) dos contaminantes para alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3), após os 120 minutos de reação.

Concentração Fe/Al_2O_3 ($g.L^{-1}$)	R (%)			
	Benzeno	Tolueno	m,pXileno	o Xileno
2	64,1	91,3	84,1	89,2
4	47,0	80,5	75,8	83,1
6	65,8	89,1	89,9	93,3

Tabela 4. Eficiência de remoção (%) dos BTX em função da concentração inicial de alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3).

De acordo com os dados da Tabela 4 observa-se que a adsorção de BTX ocorre na seguinte ordem: tolueno > xileno > benzeno. Com exceção do ensaio utilizando $4g.L^{-1}$ do adsorvente onde o θ -xileno obteve maior eficiência de remoção (83,1%) que o tolueno (80,5%).

Verifica-se na Figura 2 que a remoção dos compostos ocorre no tempo de aproximadamente 90 minutos. E, que a concentração dos hidrocarbonetos aromáticos estudados decai com o tempo de reação.

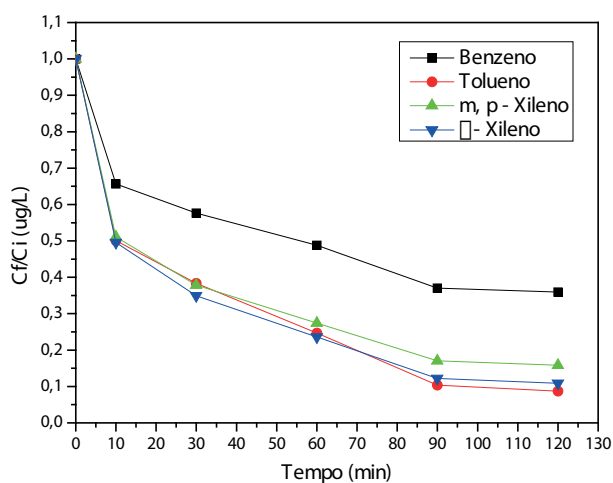


Figura 2. a) Ensaio de adsorção utilizando alumina dopada com ferro/ $2g.L^{-1} Fe/Al_2O_3$.

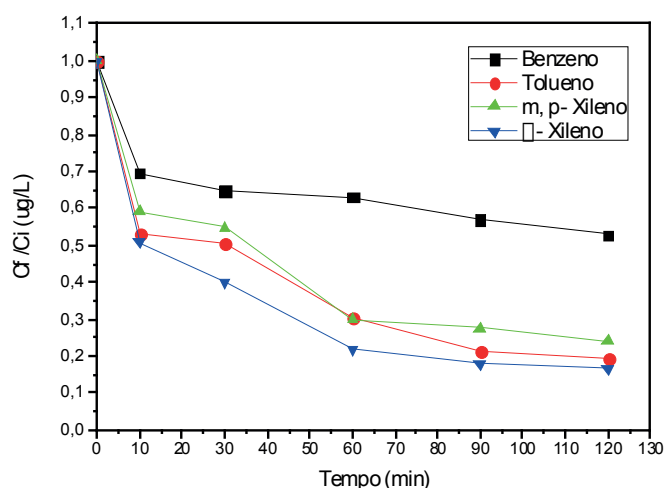


Figura 2. b) Ensaios de adsorção utilizando alumina dopada com ferro/ $4\text{g.L}^{-1} \text{Fe/Al}_2\text{O}_3$.

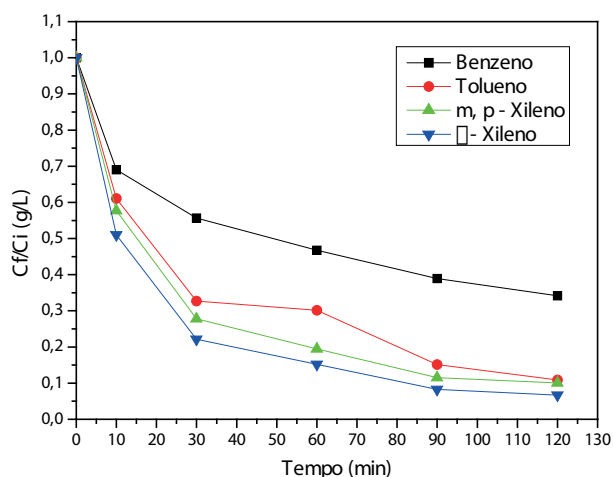


Figura 2. c) Ensaios de adsorção utilizando alumina dopada com ferro/ $6\text{g.L}^{-1} \text{Fe/Al}_2\text{O}_3$.

Verifica-se também que a reação que apresenta maior percentual de remoção é quando foi utilizada a concentração de 6g.L^{-1} de $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ em 90 minutos de reação, ou seja, as remoções dos compostos BTX aumentam com o aumento da massa do adsorvente. Isto, segundo Schneider (2008) normalmente é atribuído a uma maior disponibilidade da área superficial, com a decorrente presença de mais sítios ativos de adsorção.

Segundo Srivastava (2005) a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre, pois, no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas de hidrocarbonetos já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes.

4 | CONCLUSÃO

A alumina suportada com ferro utilizada neste estudo apresentou uma boa capacidade de adsorção dos hidrocarbonetos aromáticos avaliados, sendo bastante eficiente na remoção de BTX. O ensaio que obteve melhor eficiência no resultado foi o de concentração 6 g.L^{-1} de $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$, com uma porcentagem de remoção de 65,8% para o benzeno, 89,1% para o tolueno, 89,9% para os m,p - Xilenos e 93,3% para os θ -Xilenos.

REFERÊNCIAS

ALABURDA, J; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista de Saúde Pública*, 32, n.2, 160-165, 1998.

ALVES, Camila Graciele Rolim. *Degradação de compostos orgânicos voláteis usando o catalisador SBA-15 contendo titânio*. 2012. 92f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências exatas e da Terra, Programa de Pós Graduação em Química, Natal.

CETESB. (2005) *Valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. Decisão de Diretoria nº 195-2005 - 23 de novembro de 2005. 4 p.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

MARIANO, Adriano Pinto. *Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel*. 2006. 162f. **Tese** (doutorado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

REBOUÇAS, Aldo Cunha. Diagnóstico do setor de hidrologia. **Caderno Técnico**, v. 2, p. 42-46, 1996.

SILVA, Rosimar Lima Brandao et al. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad Saúde Pública*, v. 18, n. 6, p. 1599-607, 2002.

SCHNEIDER, J. B., Fernandes, I. J., Kieling, A. G., Caetano, M. O., & Brehm, F. A. Caracterização de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos como etapa inicial para sua remediação. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre/RS, 2011.

SRIVASTAVA, V.C.; Swamy, M.M.; Mall, I.D.; Prasad, B.; Mishra, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 272, n. 1, p. 89-104, 2006.

ESTUDO DA REMOÇÃO DE SURFACTANTES DA ÁGUA PRODUZIDA POR MEIO DE CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Letícia Gracyelle Alexandre Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
PPGQ
Natal - RN

Álvaro Gustavo Paulo Galvão

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
PPGCEP
Natal - RN

Ana Gabriela Soares da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Natal - RN

Henrique Borges de Moraes Juviano

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
PPGCEP
Natal - RN

Djalma Ribeiro da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal - RN

RESUMO: A água produzida representa a corrente de efluentes líquidos de maior volume das atividades de produção de petróleo. Sua composição química é variada devido seus componentes serem oriundos do reservatório, da água injetada e dos aditivos químicos usados na produção, tais como os surfactantes. Os surfactantes são um problema ambiental, devido a formação de espumas e por causarem efeitos tóxicos à biota aquática. Dentre os processos

para tratamento de efluentes a adsorção é um método que pode ser empregado devido ser de fácil operação e baixo custo de investimento, sendo que seu custo de operação pode ser diminuído com a utilização de carvão ativado produzido a partir de materiais residuais, como por exemplo, as cascas dos alimentos. Este trabalho almeja empregar carvões ativados, utilizando com precursores a casca de banana e da macaxeira, para a remoção de surfactantes em amostras de água produzida. Os materiais sintetizados foram capazes de remover os surfactantes das amostras de água produzida, sendo aquele obtido a partir da casca da banana o que apresentou melhor desempenho, alcançando cerca de 97,4% para uma das amostras.

PALAVRAS-CHAVE: Surfactantes, Água Produzida, Carvão ativado; Resíduos agrícolas.

ABSTRACT: Produced water represents the current liquid effluent with greater oil volume production activity. The effluent's chemical composition is varied because its components come from the reservoir, water injected and chemical additives used in the production, such as surfactants. Surfactants are an environmental problem due to formation of foams and for cause toxic effects on aquatic biota. Among the processes for treatment of effluents, adsorption is a method that can be employed because it is

easy to operate, low investment spent and its cost of operation can be reduced using activated carbon produced from waste materials, such as food peels. This work aims to employ activated carbon, using precursors of banana peel and cassava, for the removal of surfactants in water produced samples. The synthesized materials were able to remove the surfactants from produced water samples, being that obtained from the peel of the banana which presented better performance, reaching about 97.4% for one of the samples.

KEYWORDS: Surfactants, Produced Water, Activated Carbon, Agricultural waste.

1 | INTRODUÇÃO

A água produzida (AP) é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos. A AP representa a corrente de efluentes líquidos de maior volume das atividades de produção de petróleo (AMINI et al., 2012).

A complexidade da sua composição merece atenção pois faz com que o gerenciamento da AP requeira cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas, também, os ambientais. Como consequência, o gerenciamento da AP resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (AMINI et al., 2012).

A composição química da água produzida é variada devido seus componentes serem oriundos do reservatório, da água injetada e dos aditivos químicos usados na produção, tais como os coagulantes, floculantes inibidores de incrustação e de corrosão, biocidas, quebradores de emulsão e de espuma, agentes controladores de parafinas, ácidos, sequestradores de oxigênio, redutores de fricção e surfactantes (THOMAS et al., 2001; GARCIA, 2006).

Os surfactantes em efluentes são um problema ambiental, devido a formação de espumas e consequente redução na transferência de oxigênio à biota aquática, além de que em concentrações acima de 1 mg L^{-1} causarem efeitos tóxicos como a inibição da ação de enzimas a nitrificação e a mineralização, impossibilitando a completa biodegradação dos efluentes (DALZELL et al., 2001; ABOULHASSAN et al., 2006; MUNGRAY; KUMAR, 2008; TAFFAREL; RÚBIO, 2010).

Várias técnicas têm sido empregadas para o tratamento de efluentes como precipitação química, adsorção, eletrólise, troca-iônica entre outras. Porém a adsorção é um método que pode ser empregado independente da concentração, de fácil operação e baixo custo de investimento, sendo que seu custo de operação pode ser diminuído com a utilização de carvão ativado produzido a partir de materiais residuais, tornando-se uma ótima alternativa para o tratamento de efluentes (ÜÇER, 2005).

A adsorção é uma operação unitária capaz de concentrar espécies químicas em uma região interfacial que separa duas fases. Este processo compreende o contato de uma fase livre (gasosa ou líquida), o adsorvato, com uma fase densa e permanente e

o substrato ou adsorvente, que tem a capacidade de reter seletivamente (por meio de difusão) espécies presentes no fluido de alimentação (BANDEIRA, 2007).

O carvão ativado é o material mais utilizado em processos de adsorção, tanto para tratamento de efluentes como nos tratamentos de água em Estações de Tratamento de Água (ETA) (GOLIN, 2008). O processo de adsorção, quando se utiliza carvão ativado, ocorre por meio de interações entre a superfície do carvão e o adsorvato (DIAS et al, 2007).

A preparação de carvão ativado a partir de materiais residuais possui várias vantagens, principalmente de natureza econômica e ambiental, de forma a diminuir os custos de disposição de resíduos, auxiliando na proteção do ambiente. Há uma grande variedade de resíduos que possibilitam a preparação deste material (DIAS et al, 2007).

Entre os resíduos agrícolas pode-se destacar a casca da banana visto que a banana é a segunda fruta mais produzida no Brasil, porém, a sua casca geralmente é descartada, ou em alguns casos, é utilizada na alimentação de animais ou eventualmente em compostagem, o uso destes resíduos permitiria a redução da poluição ambiental, agregando valor à cultura da banana (BAKRY et al., 1997; EMBRAPA, 2012).

Outro resíduo agrícola que pode ser utilizado para essa aplicação é a casca da macaxeira, que é um dos subprodutos das indústrias de processamento de mandioca, principalmente as fábricas de farinha. Este resíduo constitui-se de uma fina camada celulósica de cor marrom clara ou escura, que corresponde a 2% a 5 % do peso total das raízes e possui uma composição rica em lipídeos, fibras e água. Além dos minerais com ferro, cálcio e potássio. Constitui-se em fina camada celulósica, de cor marrom clara ou escura (EMPRAPA, 2016).

Sendo assim, este trabalho tem como finalidade empregar carvões ativados, utilizando com precursores resíduos agrícolas para a remoção de surfactantes em amostras de água produzida.

2 | METODOLOGIA

A metodologia empregada consiste em três etapas: Inicialmente, foi realizada a obtenção do carvão ativado. Em seguida, as amostras de água produzidas foram coletadas e submetidas por um processo de filtração simples utilizando o carvão ativado obtido. E por fim, foram realizados os ensaios de surfactantes.

2.1 Preparação do carvão ativado da banana

Foram produzidos dois materiais adsorventes utilizando resíduos agrícolas, sendo o primeiro obtido através da casca de bananas e o segundo a partir da casca de macaxeira. Ambas as cascas foram utilizadas in natura depois de serem higienizadas, picadas e secas, inicialmente por 12 horas expostas à luz solar e depois em uma

estufa a 60 °C por 24 horas. Após a secagem as cascas foram trituradas e peneiradas até granulometria menor que 0,34 mm. A ativação química dos materiais foi realizada utilizando ácido fosfórico na razão a 1:1 em contato com o material por 1 hora. Em seguida, o material foi seco a 150°C em estufa e submetido a carbonização em mufla a atmosfera ambiente por 2 horas a 600 °C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Após carbonização, o material foi submetido à lavagem com uma solução de bicarbonato de sódio 1% a 80 °C até a neutralização do pH, sendo seca em seguida a 100 °C em estufa por 48 horas. Os carvões obtidos foram macerados até apresentar-se como um pó fino.

2.2 Amostragem e filtração das amostras

Foram coletadas cinco amostras de água de produzida em diferentes pontos da Bacia Potiguar. Depois de coletadas, as amostras foram armazenadas sob refrigeração e encaminhadas para a Central Analítica do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPPRAR) – UFRN, onde as mesmas receberam uma codificação interna para posterior realização dos ensaios. Foi utilizado cerca de 1,0 g dos carvões ativados sintetizados para realização da filtração simples de 100 mL das amostras coletadas.

2.3 Ensaio de Surfactantes

Após a filtração, foi realizada a análise de surfactantes das amostras brutas e filtradas. O ensaio de surfactante foi realizado de acordo com a metodologia da APHA 5540 C. Para isso o espectrofotômetro DR 5000 da HACH foi utilizado.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação à preparação dos carvões ativados, tanto o da banana quanto o da macaxeira, foram obtidos com sucesso de acordo com a metodologia descrita. Nas Figuras 1 e 2, observa-se a transformação das matérias-primas nos carvões ativados.

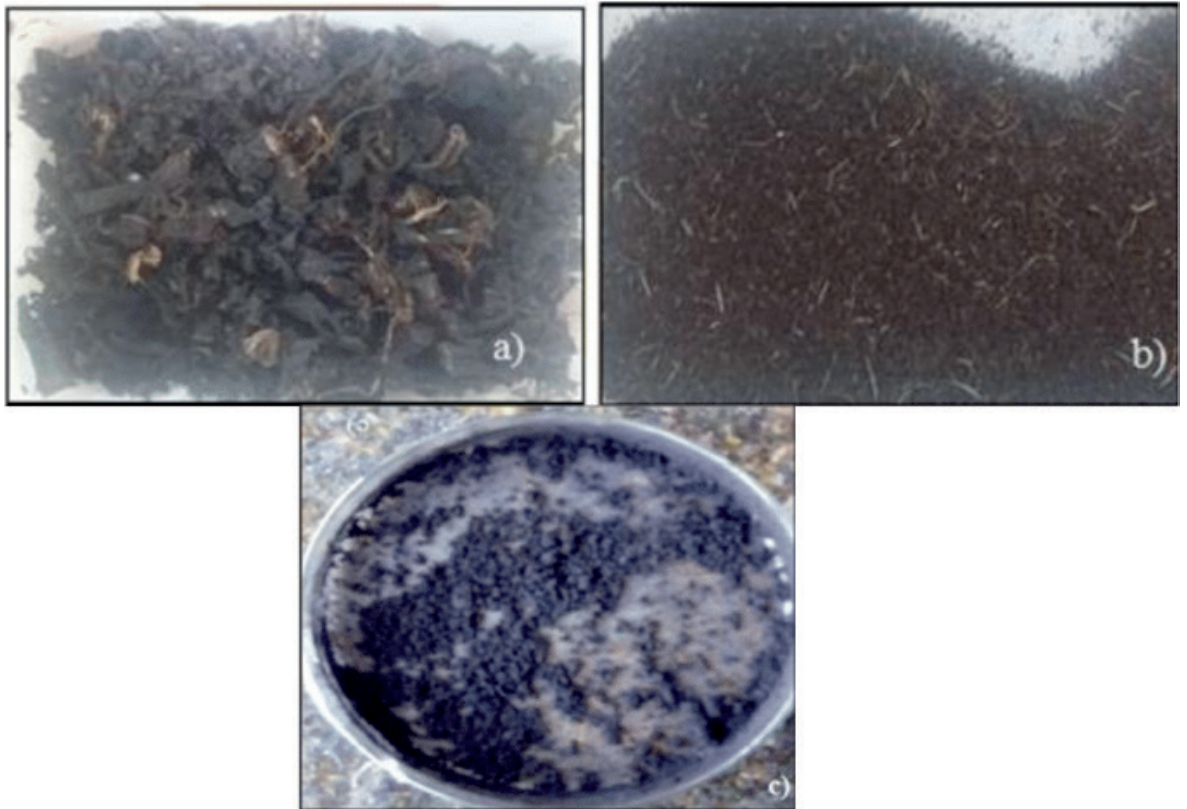


Figura 1- a) Fibra da banana após a exposição solar; b) Fibra da banana seca e triturada e c) Carvão ativado da banana.



Figura 2 - a) Fibra da macaxeira após a exposição solar; b) Fibra da macaxeira seca e triturada e c) Carvão ativado da macaxeira.

Após as filtrações das amostras com os carvões ativados obtidos foi realizado o

ensaio de surfactantes. Os resultados dessas análises para as amostras tratadas com o carvão ativado da banana encontram-se na Tabela 1.

Amostra	Amostra bruta	Amostra filtrada
A1	0,231	0,006
A2	0,468	0,336
A3	0,372	0,168
A4	0,225	0,210
A5	0,336	0,192

Tabela 1- Resultado das concentrações de surfactantes, em mg L⁻¹, para o tratamento com o carvão ativado da banana

De acordo com os resultados contidos na Tabela 1, verifica-se que para todas as amostras houve uma redução na concentração final da amostra depois que esta foi submetida à filtração utilizando o carvão ativado da banana, sendo a amostra A1 a que obteve a menor concentração após o tratamento.

Os resultados das análises para as amostras tratadas com o carvão ativado da macaxeira encontram-se na Tabela 2.

Amostra	Amostra bruta	Amostra filtrada
A1	0,231	0,030
A2	0,468	0,642
A3	0,372	0,150
A4	0,225	0,654
A5	0,336	0,216

Tabela 2 - Resultado das concentrações de surfactantes, em mg L⁻¹, para o tratamento com o carvão ativado da macaxeira

De acordo com os resultados contidos na Tabela 2, verifica-se que para as amostras A1, A3 e A5 há uma redução na concentração do analito estudado. Enquanto para as amostras A2 e A4 observou-se um aumento na concentração dos surfactantes.

Este aumento pode ser devido à dissolução de compostos químicos presentes na matéria-prima. Isto nos leva a crer que para uma melhor utilização deste material como adsorvente uma lavagem prévia para a remoção de compostos pode vir a ser necessário, uma vez que foi visto que há a ocorrência de contaminação.

Com base nos dados obtidos, foi calculado o percentual de remoção que pode ser visualizado na Figura 3.

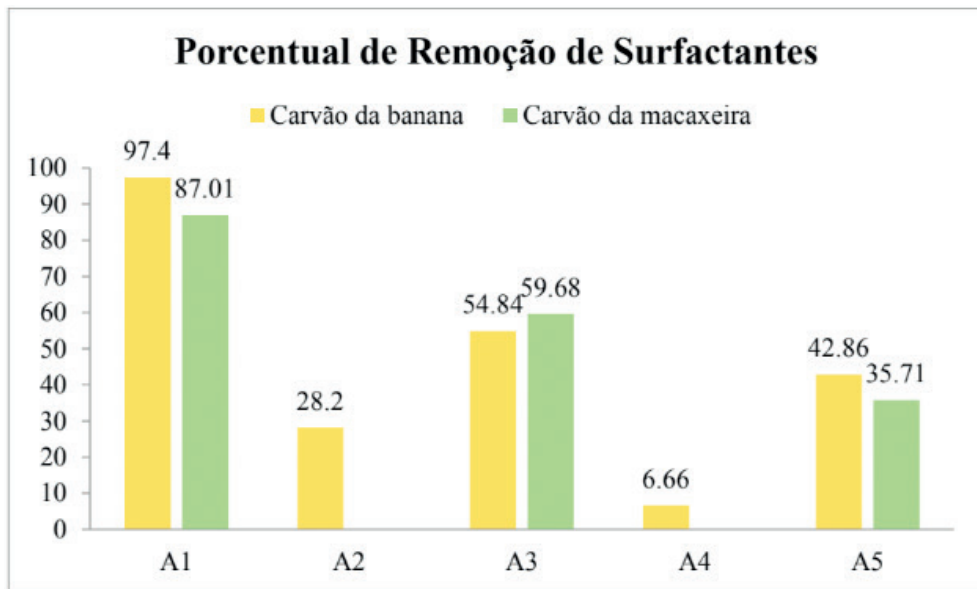


Figura 3 - Porcentual da remoção de surfactantes pelos carvões ativados.

Para as amostras analisadas de água produzida, a amostra A1 apresentou o maior percentual de remoção após o tratamento com ambos os adsorventes, sendo de 97,4 % para o da banana e de 87,01% para o da macaxeira. A amostra A4 foi a que apresentou menor percentual de remoção dentre as amostras analisadas (6,66%).

Ao comparar os dois materiais estudados, observa-se que o carvão ativado da banana apresenta uma maior eficiência na remoção de surfactantes, uma vez que este foi o único que conseguiu remover parte do analito em todas as amostras analisadas, mesmo em baixa proporção.

Com isso, tem-se que o tratamento com carvão ativado na maioria dos casos é eficiente e proporciona a redução da concentração do analito, permitindo que as amostras apresentem concentrações bastante inferiores ao valor máximo permitido de surfactantes presente nas Resoluções CONAMA nº 357 e 430, que é equivalente a 0,5 mg L⁻¹.

4 | CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível concluir que a utilização de carvões ativados obtidos a partir de resíduos industriais se apresenta como uma alternativa eficaz na remoção de surfactantes na água produzida. Dentre os materiais sintetizados, o carvão ativado em que a casca da banana foi utilizada como precursor apresentou melhores percentuais de remoção em comparação ao da macaxeira.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao NUPPRAR, a UFRN e a CAPES pelo apoio e pela infraestrutura

cedida.

REFERÊNCIAS

ABOULHASSAN, M. A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A.; BAUDU, M. **Removal of Surfactant from Industrial Wastewaters by Coagulation Flocculation Process**. International Journal of Environmental Science Technology, v. 3, n. 4, p. 327-332, 2006.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. (2012). **Mathematical modelling of a hydrocyclone for the downhole oil-water separation (DOWS)**. Chemical Engineering Research and Design, v. 90, p. 2186-2195.

APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 ed. Washington, EUA, 2005. 1368 p.

BAKRY, F.; CARREL, F.; CARUANA, M. L.; COTE, F. X.; JENNY, C.; TEZENAS, D. H. *Les bananiers. L'amélioration des plantes tropicales*. A. Cherrier et al. Eds., Montpellier, France, CiradOrstom, collection Repères, 1997, pp.109-139.

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. 2007. 147. Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

COLPANI, Gustavo Lopes. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/100645> . Acesso em: 30 jun. 2016.

DALZELL, D.J.B. et al. **A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge**. Chemosphere, v.47, p. 535-545. 2002.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. **Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review**. Journal of Environmental Management, v. 85, p. 833–846. 2007.

EMBRAPA. **Cultivo de Banana em Rondônia**. EMBRAPA Rondônia. Sistemas de Produção, 2. Versão Eletrônica Dez. 2005. Disponível em: <https://www.embrapa.br/rondonia/busca-de-publicacoes/-/publicacao/698838/sistema-de-producao-para-a-cultura-da-banana-no-estado-de-rondonia> . Acesso em: 30 jun. 2016.

EMBRAPA. **Subprodutos da mandioca**: composição dos resíduos sólidos. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/861833/subprodutos-da-mandioca---composicao-dos-residuos-solidos>. Acesso em: 30 jun. 2016.

GARCIA, R. B. **Impactos ambientais causados por atividades petrolíferas**. 78f. Apostila – Departamento de Química. UFRN: Natal, 2006.

GOLIM, D. M, 2007, **Remoção de Chumbo de Meios Líquidos através de Adsorção Utilizando Carvão Ativado de Origem Vegetal e Resíduos Vegetais**. Dissertação de M. Sc., Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. **Anionic Surfactants in Treated Sewage and Sludges: Risk Assessment to Aquatic and Terrestrial Environments**. Bioresource Technology, n. 99, p. 2919-2929, 2008.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. **Adsorption of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate from Aqueous Solution Using a Modified Natural Zeolite with CTAB**. Minerals Engineering, v. 23, p. 771-779, 2010.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2004.

ÜÇER, A.; UYANIK, A.; ÇAY, S; ÖZKAN, Y. **Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption**. Separation and Purification Technology, v. 44(1), p. 11-17. 2005.

ESTUDO DA CONVERSÃO DE ENERGIA USANDO DISPOSITIVOS BASEADOS EM MATERIAIS PIEZO-ELÉTRICO APOIADOS EM PLATAFORMAS APORTICADAS

Aline de Oliveira Schonarth

Universidade Federal da Fronteira Sul
Cerro Largo - Rio Grande do Sul

Jorge Luis Palacios Felix

Universidade Federal da Fronteira Sul
Cerro Largo - Rio Grande do Sul

RESUMO: A coleta de energia (“Energy Harvesting”) consiste em um campo de estudo relevante dentro de energias renováveis ou da geração de energia limpa de pequeno porte, pois representa a captura da energia mecânica que se liberta do meio ambiente e na sua conversão em energia elétrica, através de materiais piezoelétricos. O objetivo principal desse artigo é investigar numericamente potenciais elétricos energéticos de movimento vibratório através de materiais piezoelétricos lineares e não lineares em escala laboratorial, acoplados em uma plataforma aporticada flexível excitada na sua base por um vibrador eletrodinâmico “shaker” de frequência constante e variável. Dessa forma, pretende-se gerar a máxima potência, sendo necessária uma interação dinâmica entre o sistema e a fonte de energia do meio ambiente, coletada na passagem da ressonância. Os resultados obtidos foram analisados qualitativamente através do comportamento dinâmico do sistema coleta de energia na Ferramenta da Dinâmica Não Linear

e Caos no ambiente MATLAB-SIMULINK, dependendo das configurações geométricas, físicas e dos materiais ferroelásticos.

PALAVRAS-CHAVE: Coleta de Energia, plataforma aporticada, vibrações mecânicas e excitação não ideal.

ABSTRACT : The Energy Harvesting consists of a relevant field of study within renewable energies or the generation of small clean energy, as it represents the capture of the mechanical energy released from the environment and its conversion into electricity through piezoelectric materials. The main objective of this article is to investigate numerically, potential electrical energies of vibratory movement, through linear and nonlinear piezoelectric materials in laboratory scale, coupled in a flexible powered platform shaken at its base by a constant and variable frequency electrode shaker. In this way, it is intended to generate the maximum power, being necessary a dynamic interaction between the system and the energy source of the environment, collected in the passage of the resonance. The results obtained were analyzed qualitatively through the dynamic behavior of the energy collection system in the Nonlinear Dynamics and Chaos Too in the MATLAB-SIMULINK environment, depending on the geometric, physical and ferroelastic configurations.

KEYWORDS: Energy Harvesting, powered platform, mechanical vibrations and non-ideal excitation.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, o uso de piezoelétricos na geração de energia vem chamando a atenção de pesquisadores nos problemas de engenharia. As propostas de geração e armazenamento de energia surgem do conceito de Energy Harvesting, ou seja, o processo de retirar potência de fontes externas (solar, eólica, ondas, vibração, etc.) e armazená-la. Sendo a conversão de vibração em energia elétrica uma das formas amplamente estudadas com a utilização de elementos piezoelétricos de tipo cerâmico e polímeros como, PZT (Titanato Zirconato de Chumbo), MFC (Macro Fiber Composite) e PVDF (Fluoreto de Polivinilideno).

A uma crescente pesquisa, de acordo com a configuração do sistema na forma microestruturada ou de escala reduzida, como viga engastada modelada com equações diferenciais ordinárias não lineares sujeita a excitações de vibrações no suporte através da passagem de ressonância (ERTUK, HOFFMANN e INMAN, 2009). Recentemente, para aumentar a geração de energia foi utilizado o fenômeno de ressonância interna (conhecida como a transferência de energia entre dois modos de vibrar em relação 1:2), presente em uma estrutura aporticada flexível sujeita a uma excitação de frequência variável no topo ou na base da estrutura (FELIX et al., 2014; ROCHA et. al, 2017).

Sendo assim, tem-se a proposta, de estudar qualitativamente o comportamento dinâmico de um protótipo de geração de energia, através dos piezoelétricos colados na microestrutura na forma de pórtico flexível com ressonância interna e sujeita a uma excitação vertical na sua base, por sistema eletromecânico de pequeno porte chamado “shaker”, através de curvas de ressonância e das séries temporais, como ferramenta dinâmica linear no ambiente MATLAB®.

2 | OBJETIVOS

O presente trabalho de pesquisa visa a realização de estudos e ensaios numéricos através da utilização de materiais piezoelétricos fixados em uma microestrutura aporticada com ressonância interna e na passagem de ressonância externa.

3 | METODOLOGIA

Considerou-se um protótipo de microestrutura na forma de pórtico flexível

idealizado em escala reduzida para a geração de energia elétrica através dos piezoelétricos fixados como mostra a Figura 1. São definidas as configurações físicas e geométricas para que as vigas sejam acopladas com massa pequenas a fim de manter a relação 1:2 de ressonância interna entre as frequências naturais dos modos de vibrar destas vigas enquanto exista uma excitação externa harmônica na sua base produzida por um motor eletrodinâmico “shaker” com saída vertical.

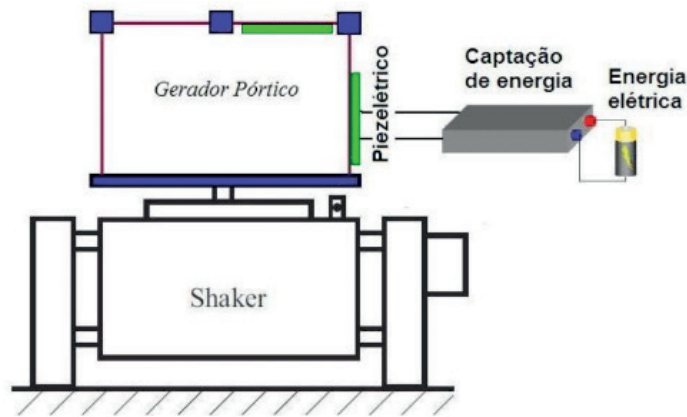


Figura 1. Protótipo de gerador de energia de microestrutura aporticada

Fonte: Elaborado pelos autores, (2017).

As equações de movimento (1) e (2) do sistema gerador são descritas pelos deslocamentos da coluna q_1 e da viga horizontal q_2 (MAZZILI E BRASIL, 1995). Os valores dos parâmetros do pórtico são similares de (FELIX, 2014)

$$\ddot{q}_1 + \hat{\mu}_1 \dot{q}_1 + \omega_1^2 q_1 + \gamma_1 q_1 q_2 = \alpha_1 \ddot{X}_a q_1 \quad (1)$$

$$\ddot{q}_2 + \hat{\mu}_2 \dot{q}_2 + \omega_2^2 q_2 + \gamma_2 q_1^2 = -\ddot{X}_a \quad (2)$$

A equação diferencial linear (3) define a saída da voltagem Q gerada pelos materiais piezoelétricos posicionadas na viga e coluna cuja modelagem e valores dos parâmetros são similares em (ERTUK, HOFFMANN e INMAN, 2009).

$$\dot{Q} + \frac{1}{RC_p} Q + \frac{\theta}{C_p} \dot{q}_1 + \frac{\theta}{C_p} \dot{q}_2 = 0 \quad (3)$$

A fonte de excitação harmônica expressa-se pela equação (4).

$$\ddot{X}_a = -F_o \cos(\omega t) \quad (4)$$

Além disso, foram reduzidas as equações para um sistema de primeira ordem nas variáveis de estado, a fim de utilizar o comando ode23 e aplicando assim algoritmo de integração de Runge-Kutta com passo de integração variável no software MATLAB®.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra a resposta do pórtico e da saída de voltagem. Na passagem de ressonância, acontece a transferência de energia de um modo a outro como mostra a Figura 2(a), ou seja, quando está presente a ressonância interna, as amplitudes de oscilação da coluna q_1 (linha vermelha) cresce rapidamente enquanto a viga horizontal fica estagnada com oscilações de pequenas amplitudes q_2 (de linha azul). Considerou-se a frequência de excitação de $w = 1.85$. A Figura 2(b) mostra a saída da voltagem Q de dois piezoelétricos.

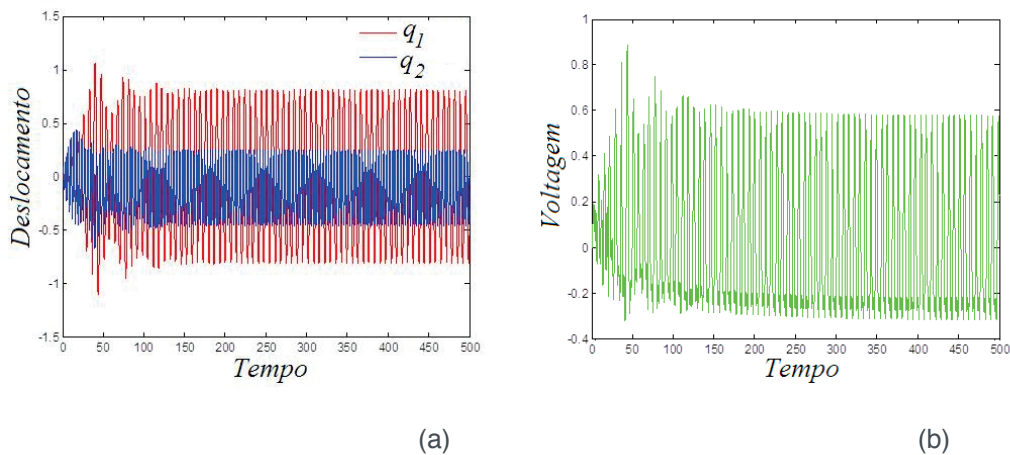


Figura 2. Representação do domínio em relação ao tempo (a) do Pórtico (b) da Voltagem

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

Além disso, através da curva de ressonância, figure 3, pode-se observar que a energia de vibração de q_2 deixa de crescer (linha azul) e é transferida para q_1 (linha vermelha), na região de ressonância. A oscilação com amplitudes crescentes obtém-se um aumento da saída da voltagem Q (linha verde) com piezoelétricos fixados na posição vertical e horizontal do pórtico.

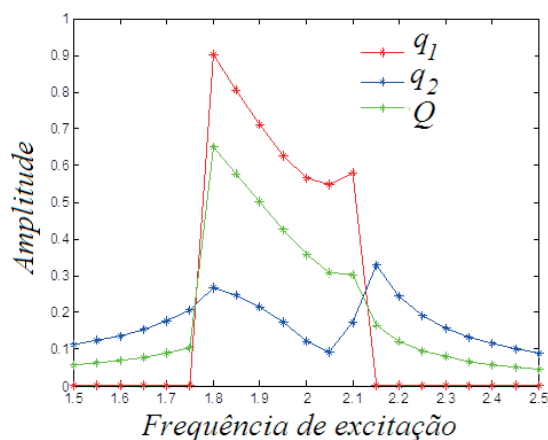


Figura 3. Resposta do sistema gerado com o piezoelétrico fixado na viga e na coluna

Fonte: Elaborado pelo autor, (2017).

5 | CONCLUSÃO

Conclui-se, que o melhor desempenho ou aumento de geração de energia elétrica seria acoplar dois piezelétricos no pórtico, ou seja, um na coluna vertical e a outro na viga horizontal, de acordo com a comparação das figuras obtidas, com o piezoelétrico acoplado apenas na viga horizontal e outro, somente, na coluna vertical. Considerando, também, a ressonância interna com relação 1:2 entre os modos de vibrar do pórtico e com uma excitação vertical na passagem de ressonância.

REFERÊNCIAS

- ERTURK, A.; HOFFMANN, J.; INMAN, D. J. **A Piezomagnetoelastic structure for broadband vibration energy harvesting. Applied Physics Letters**, Nova York - Estados Unidos, v. 94, n. 25, 2009.
- FELIX, J. L.P., Balthazar, J. M., Brasil, M.R.L.F, Almeida, A. F. **Um novo protótipo de gerador piezelétrico de energia sujeito a uma excitação não-ideal e modos de saturação. CONEM 2014, VIII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Uberlândia – Minas Gerais, p. 1-9, Ago. 2014.
- MAZZILLI, C.E.N. and BRASIL, R.M.L.R.F. **Effect of static loading on the nonlinear vibrations of a three-time redundant portal frame: analytical and numerical studies. Nonlinear Dynamics**, Nova York – Estados Unidos, v. 8, p. 347-366, Ago. 1994.
- ROCHA, RODRIGO T. et al.; **Nonlinear piezoelectric vibration energy harvesting from a portal frame with two-to-one internal resonance. Meccanica**, Nova York – Estados Unidos, v. 52, p. 2583–2602, Set. 2017.

SOBRE OS ORGANIZADORES

Franciele Bonatto - Professora assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)- Campus Guarapuava. Graduação e Mestrado em Engenharia de Produção pela UTFPR. Doutorado em andamento em Engenharia de Produção pela UTFPR. Trabalha com os temas: Supply Chain, gestão da qualidade e gestão da produção.

João Dallamuta - Professor assistente da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Engenharia de Telecomunicações pela UFPR. MBA em Gestão pela FAE Business School, Mestre pela UEL. Trabalha com os temas: Inteligência de Mercado, gestão Engenharia da Qualidade, Planejamento Estratégico, Estratégia de Marketing.

Julio Cesar de Souza Francisco - Professor adjunto da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Cornélio Procópio. Graduação em Habilitação Plena em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (1997). Especialização MBA em Administração - Gestão Estratégica pela - Fundação Eurípedes Soares de Rocha - Marília (2001). Mestrado em Engenharia Mecânica (2009), Doutorado em Ciências dos Materiais (2016), ambos pela Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Trabalha com os temas: Planejamento de Desenvolvimento de Novos Produtos, Planejamento Estratégico, Validação de Produto, Melhoria Contínua.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-159-6

