



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO TÉCNICO PARA LIMPEZA DA AREIA DE PRODUÇÃO E DESCARTE NO MAR

Aurélio Millen de Castro

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Rogério de Aragão Bastos do Valle

Co-orientadora: Márcia Cristina Khalil de Oliveira

Rio de Janeiro
Fevereiro, 2010

ESTUDO TÉCNICO PARA LIMPEZA DA AREIA DE PRODUÇÃO E DESCARTE NO MAR

Aurélio Millen de Castro

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DO PETRÓLEO DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DO PETRÓLEO.

Examinada por:

Prof. Rogério de Aragão Bastos do Valle, DsC.

Márcia Cristina Khalil de Oliveira, DsC.

Felipe Pereira Fleming, MsC.

Prof. Paulo Couto, Dr. Eng.

Alexandre d'Avignon, DsC.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO de 2010

Millen, Aurélio de Castro

Estudo Técnico para Limpeza da Areia de Produção e Descarte no Mar/ Aurélio Millen de Castro – Rio de Janeiro: UFRJ/ESCOLA POLITÉCNICA, 2010.

xiii, 77 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Rogério de Aragão Bastos do Valle; Co-orientadora: Márcia Cristina Khalil de Oliveira.

Projeto de Graduação – UFRJ/POLI/ Engenharia de Petróleo, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 66 - 67.

1. Areia de Produção 2. Limpeza 3. Metodologia Experimental. 4. Leis e Normas Ambientais. 5. Descarte no Mar I. Valle, Rogério de Aragão Bastos do. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia do Petróleo. II. Título.

Dedicatória

A Deus, que sempre me iluminou em todos os caminhos por onde passei durante a minha vida.

À minha mãe, Mariana, e ao meu pai, José Luiz, que sempre fizeram de tudo para me dar uma boa educação e oportunidades na vida.

À minha noiva, Lilianne, que sempre esteve ao meu lado e que sempre me ajudou quando mais precisava.

Agradecimentos

Aos meus avós, por terem me dado um canto acolhedor durante esses anos de estudo.

A todos os meus familiares que de alguma forma sempre ajudaram no meu crescimento pessoal e profissional.

À Química de Petróleo, Márcia Khalil, que me supervisionou no estágio, me orientou no projeto de graduação e me deu a oportunidade de realizá-lo.

Ao Químico de Petróleo, Felipe Fleming, que disponibilizou o projeto para que eu trabalhasse nele e me auxiliou quando precisei.

Ao Professor Rogério Valle, que aceitou me orientar em meu projeto final.

A todos os amigos que fiz no CENPES, que me auxiliaram nos testes de laboratório e que tornaram o trabalho mais motivador.

Aos meus amigos de faculdade que tornaram os estudos mais motivadores.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse onde estou hoje.

**Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/
UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau
de Engenheiro de Petróleo.**

**Estudo Técnico para Limpeza da Areia de Produção e Descarte no
Mar**

Aurélio Millen de Castro

Fevereiro/2010

Orientador: Rogério de Aragão Bastos do Valle

Co-orientadora: Márcia Cristina Khalil de Oliveira

Curso: Engenharia de Petróleo

A produção de areia da formação junto com o petróleo e o seu conseqüente acúmulo nas instalações de superfície gera impactos na produção. Existem equipamentos que removem a areia sem parar a produção, denominados desarenadores, e essa areia removida é armazenada em tambores e transportada para terra para que seja tratada e descartada.

Neste trabalho foram feitos estudos para o possível tratamento, nas próprias instalações offshore, desta areia contaminada. Todo o óleo que está contaminando a areia de produção seria removido por uma solução extratora em um equipamento, para enquadrá-la como sólido inerte segundo a norma ABNT NBR 10004:2004, e conseqüentemente descartá-la no mar segundo essa classificação.

Através deste novo procedimento de limpeza e descarte offshore da areia seria possível reduzir custos com transporte e logística. Além de reduzir riscos de uma possível contaminação do meio ambiente por parte desta areia saturada com óleo.

Palavras-chave: Areia Contaminada, Limpeza, Descarte no Mar

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Petroleum Engineer.

Technical Study for Cleanup Production Sand and Disposal at Sea

Aurélio Millen de Castro

February/2010

Advisor: Rogério de Aragão Bastos do Valle

Co-advisor: Márcia Cristina Khalil de Oliveira

Course: Petroleum Engineering

The production of formation sand together with oil and its consequent accumulation in surface facilities impacts on production. There are devices that remove the sand without stopping production, called desanding, and the removed sand is stored in containers and transported to land to be treated and disposed.

In this work, studies have been done for the possibility to treat the contamination sand in the own offshore facility. All oil that is contaminating the production sand would be removed by an extraction solution in an equipment, to fit it as an inert solid according to ABNT NBR 10004:2004, and therefore discharge it at sea according to this classification.

Through this new procedure of cleaning and discharging the sand offshore, it could be possible to reduce transportation and logistics costs. In addition it reduces risks of possible contamination of the environment by this saturated sand with oil.

Keywords: Contamination Sand, Cleaning, Discharge at Sea

SUMÁRIO

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Siglas	xii
1) Introdução.....	1
2) Fundamentos Teóricos.....	3
2.1) Leis e normas internacionais	4
2.2) Leis e normas brasileiras	6
2.3) Abordagem para descarte de resíduos em locais de exploração e produção de petróleo	12
2.4) Metodologia de estudo para descarte da areia limpa.....	14
2.5) Metodologias para as análises da areia limpa	18
2.6) Garantia da qualidade analítica, apresentado por GABARDO et al. (2006).....	26
2.7) Equipamentos para limpeza de areia	28
3) Metodologia Experimental	30
3.1) 1º Método para limpeza da areia.....	30
3.2) 2º Método para limpeza da areia.....	35
3.3) 3º Método para limpeza da areia.....	44
3.4) 4º Método para limpeza da areia.....	51
3.5) Conclusão sobre a limpeza da areia	55
4) Metodologia de Campo	59
4.1) Esboço do equipamento de limpeza na plataforma.....	61
4.2) Procedimentos para o equipamento de limpeza na plataforma	62
5) Conclusões.....	64
6) Bibliografia	66
ANEXO A.....	68

Lista de Figuras

Figura 1 - Amostra A. (À esquerda a parte de cima e à direita a parte de baixo da areia após a metodologia aplicada)*	32
Figura 2 - Amostra B (*)	32
Figura 3 - Amostra C (*)	33
Figura 4 - <i>Shaker</i> Julabo SW23	33
Figura 5 - Coluna de vidro toda montada já com a cesta metálica, utilizada no novo método de limpeza da areia.....	36
Figura 6 - À esquerda a areia de fraturamento 20/40 sem estar contaminada com o óleo. E à direita a areia já contaminada com óleo P-20 MRL 187	41
Figura 7 - Sequência da limpeza da areia. A primeira figura, da esquerda para a direita, mostra a circulação da Solução Extratora S. A segunda a circulação da primeira etapa da água e a terceira da segunda etapa da água.....	43
Figura 8 - Areia de fraturamento 20/40 limpa, a esquerda ainda molhada, e a direita após secagem na estufa	43
Figura 9 - Cesta metálica com adaptação para conectar ao motor	44
Figura 10 - Equipamento montado e pronto para iniciar o processo de limpeza	45
Figura 11 - Equipamento em funcionamento, circulando a solução extratora	46
Figura 12 - Sequência da circulação de água após circulação da solução extratora. À esquerda a primeira etapa e à direita a segunda etapa.....	47
Figura 13 - Comparação da areia de produção antes do processo de limpeza, à esquerda, e após o processo com uso da Solução Extratora S	48
Figura 14 - Comparação da areia de produção antes do processo de limpeza, à esquerda, e após o processo com uso da Solução Extratora CA	50

Figura 15 - Comparação da areia de produção antes do processo de limpeza, à esquerda, e após o processo com uso da Solução Extratora BN	51
Figura 16 - Imagem aproximada dos grãos de areia de produção ainda contaminada com óleo, à esquerda, e após o processo de limpeza, à direita	55
Figura 17 - Diagrama das análises a serem realizadas na areia contaminada e após a sua limpeza	56
Figura 18 - Areia acumulada no separador.....	59
Figura 19 - Esboço do sistema removedor de areia (SRA)	60
Figura 20 - Esboço do equipamento de limpeza para a plataforma de elaboração do autor.....	61

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Limites de contaminantes no Canadá para descarte de resíduos no mar.....	13
Tabela 2 - Composição da água de produção descartada no mar no Brasil	13
Tabela 3 - Limites offshore de teor de óleos e graxas na água de produção, prescritos pelas autoridades de cada país.....	14
Tabela 4 - Limites de detecção dos métodos de análise de contaminantes	22
Tabela 5 - Teores de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos pelo mundo.....	23
Tabela 6 - Métodos de extração em amostras de sedimentos.....	24
Tabela 7 - HPAs prioritários e sua atividade carcinogênica.....	25
Tabela 8 - Resumo dos testes para a limpeza da areia de produção	54
Tabela 9 - Comparação entre o resultado das análises e os valores orientadores	57
Tabela 10 - Outros compostos que tiveram redução considerável da sua concentração	58

Lista de Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANPE	National Agency for the Protection of the Environment
API	American Petroleum Institute
CE50	Concentração da amostra que causou efeito a 50% dos organismos expostos (qualquer efeito definido pelo método exceto mortalidade)
CENO	Concentração de efeito não observado: é a maior concentração da amostra avaliada no teste onde não foi observado efeito adverso sobre os organismos
CEO	Concentração de efeito observado: é a menor concentração da amostra avaliada no teste onde foi observado efeito adverso sobre os organismos.
CG-EM	Cromatografia Gasosa com Espectometria de Massa
CG-FID	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama
CG-PID	Cromatografia Gasosa com Detector de Fotoionização
CI50	Concentração da amostra que causou 50% de efeito inibitório ao desenvolvimento da espécie em teste
CL50	Concentração da amostra que causou letalidade a 50% dos organismos expostos à amostra
EEAA	Egyptian Environmental Affairs Agency
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
HRGC	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
ISO	International Organization for Standardization

MARNR	Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables
NBR	Norma Brasileira Reguladora
O ₂	Oxigênio
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
P&T	<i>Purge e Trap</i>
SFT	The Norwegian Pollution Control Authority
SRA	Sistema removedor de areia
UNEP	United Nations Environment Programme
US-EPA	United States – Environmental Protect Agency
VC	Valor crônico: média geométrica entre os valores de CENO e CEO

1) Introdução

A produção de areias provenientes das formações geológicas dos reservatórios de petróleo e gás é um dos muitos problemas comuns que a indústria petrolífera mundial tem de enfrentar durante a produção de óleo e gás, podendo assim prejudicar consideravelmente a produção dos fluidos da formação. Atualmente já existem diversas técnicas, que auxiliam na contenção da areia produzida e que ajudam a minimizar este problema, porém essas técnicas às vezes não são totalmente eficientes e o poço acaba por produzir uma quantidade considerável de areia junto com o petróleo proveniente do reservatório, prejudicando o rendimento do vaso separador, por vezes causando a parada da produção devido à grande quantidade produzida e causando desgaste dos equipamentos de superfície e da parede dos tubos.

Atualmente em plataformas offshore brasileiras esta areia produzida junto com o petróleo é retirada dos vasos separadores e armazenada em sacos ou barris na plataforma, que depois são enviados para a terra onde receberão algum tipo de tratamento, para depois serem descartados ou usados em alguma atividade, como por exemplo, na construção civil misturados em armações de concreto. Esse procedimento gera desvantagens ambientais e econômicas, tais como, sacos de armazenamento sujos de óleo e contaminantes, riscos no transporte da areia contaminada, gastos com barcos de transporte da plataforma para a terra.

Uma alternativa para o problema dessa grande quantidade de areia produzida, que é retirada dos vasos separadores das plataformas e que fica armazenada em tambores esperando transporte para terra, será abordada no presente trabalho. O tratamento, na própria plataforma, da areia de produção contaminada e posterior descarte da areia limpa no mar, diminuindo assim os riscos e gastos com transporte da areia de produção contaminada é a alternativa que queremos desenvolver para este problema. Este procedimento já é realizado por algumas empresas petrolíferas no exterior.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo técnico para desenvolver o melhor método e um equipamento para a limpeza da areia retirada do vaso separador, para retirar todos os contaminantes que possam existir nela. E definindo a areia de produção contaminada com óleo como um resíduo sólido gerado durante a produção de petróleo,

realizar um estudo de normas e técnicas necessárias para que o descarte da areia limpa no mar possa ser aprovado pelos órgãos brasileiros de regulação ambiental, baseando-se nas regulações de outros países.

Este trabalho foi baseado no material do Programa de Formação Petrobras: Curso de Química de Petróleo 2006 (Salvador - BA); em emails trocados com agências de proteção ambiental de alguns países e empresas que já realizam a limpeza e o descarte de areia de produção no mar; em pesquisas na internet sobre as normas, leis e regulações de alguns países e brasileiras referentes à água de produção, já que, no Brasil, não existem normas nem leis específicas para o descarte de areia de produção no mar.

2) Fundamentos Teóricos

A plataforma de produção P-25 é uma semi-submersível que está ancorada a 745 m de lâmina d'água no Campo de Albacora na Bacia de Campos. Ela possui 17 poços produtores, produzindo em média 44000 bbl de óleo e 66000 bbl de água.

A motivação para desenvolver este trabalho é o problema que a P-25 sofreu no início da sua produção, com uma produção de areia em torno de quarenta e cinquenta tambores de 200 litros por semana que se acumulava no vaso separador, mesmo com a utilização de equipamento de prevenção de produção de areia. Além de outros campos que ainda produzem uma quantidade de areia muito significativa.

O objetivo é tratar a areia produzida junto com o petróleo na própria plataforma para que não houvesse riscos e gastos com seu transporte para terra, e após sua limpeza descartá-la diretamente no mar. Mas para isso, antes era preciso descobrir se esse descarte era permitido no Brasil, ou em outros lugares do mundo, e quais as especificações para que essa areia pudesse ser descartada no mar após sua limpeza, além das técnicas de análise que se enquadram nas normas técnicas para a medição das concentrações de contaminantes na areia antes e depois de sua limpeza.

Neste capítulo será abordado todo o estudo ambiental referente às leis de descarte e às técnicas de análise de contaminantes que são necessários para que a areia seja considerada como um sólido inerte e possa ser descartada no mar segundo esta classificação.

Segundo SÁ (2006) os principais parâmetros a se analisar na areia limpa segundo as normas técnicas:

- pH, condutividade elétrica (CE), razão de adsorção de sódio (RAS), porcentagem de sódio trocável (PST), hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), Fenóis, teor de óleos e graxas (TOG), e metais e semi-metais (Alumínio (Al), Arsênio (As), Bário (BA), Boro (B), Berílio (Be), Bismuto (Bi), Cádmiio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr),

Ferro (Fe), Lítio (Li), Chumbo (Pb), Manganês (Mn), Mercúrio (Hg), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Selênio (Se), Prata (Ag), Estanho (Sn), Vanádio (V), Zinco (Zn), Urânio (U)).

2.1) Leis e normas internacionais

Através de emails trocados com escritórios de agências de regulamentação de alguns países, foi possível realizar um levantamento das leis e normas nestes países:

A) Canadá:

Ken Taylor, *Environmental Compliance Officer*, do Canadá informou que na jurisdição do *Canada-Newfoundland and Labrador Offshore Petroleum Board* (C-NLOPB) os resíduos das atividades de perfuração são regulados sob a *Newfoundland Offshore Petroleum Drilling Regulations* e os resíduos das atividades de produção sob a *Newfoundland Offshore Area Petroleum Production and Conservation Regulations*. Da primeira regulação ele destaca as seções 16(1)b, 60(5), 62(1)c, 112, 113, e 114, e da segunda as seções 49 e 51(2), referentes aos resíduos.

Ele ainda comenta sobre o *Offshore Waste Treatment Guidelines*, que é um guia co-editado pelo C-NLOPB, pelo *National Energy Board* (NEB) e pelo *Nova Scotia Offshore Petroleum Board*, o qual explica as expectativas destes órgãos no que diz respeito ao tratamento e eliminação de resíduos fora das operações do sector petrolífero. Deste guia destaca-se a seção 2.9 que se refere à areia produzida e que está apresentada na forma original no anexo B deste trabalho. A tradução está apresentada abaixo:

- ***Offshore Waste Treatment Guidelines***

2.9 Areia Produzida

“Areia proveniente das formações geológicas é produzida e separada dos fluidos da formação durante a produção de óleo e gás. Pode também gerar partículas durante o processamento dos fluidos. Operadores de instalações de produção offshore devem monitorar e reportar ao *Chief Conservation Officer* o volume de areia produzida o qual foi recuperado durante as operações de produção. É

necessário aprovação para o descarte da areia produzida. A aprovação ou não aprovação dependerá da concentração de óleo na areia produzida e do teor de hidrocarbonetos aromáticos. Em todo caso, a areia deve ser tratada para reduzir a concentração de óleo para o menor nível possível.

Apesar de existirem algumas regulações referentes ao descarte dos resíduos não existem limites específicos de contaminantes que possam ser descartados. O que ele informa é que a aprovação do descarte de resíduos no mar varia de caso a caso.

B) Noruega:

Gro D. Øfjord, *Senior Executive Officer*, da *Norwegian Pollution Control Authority* informou que no capítulo 10 do *Regulations Relating to Conduct of Activities in the Petroleum Activities* pode-se encontrar informações de emissão e descarga para o meio ambiente externo.

A seção 55, *Discharge of oil-contaminated water*, da regulação informa que o teor de óleo em água não deve exceder 30 mg como uma média ponderada para um mês.

Sobre o descarte de água de produção, areia e partículas sólidas a seção 59 da regulação informa que o limite para teor de óleo nos sólidos é de 10 g de óleo para 1 Kg de matéria seca.

C) Convenção OSPAR:

A Convenção OSPAR de 1992 é o instrumento que guia a cooperação internacional na proteção do ambiente marinho da região Nordeste do Atlântico. É formada por 15 países, Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Reino Unido.

A empresa norueguesa Aker Solutions que fabrica um equipamento para limpeza de areia nos informou que ela se baseia nas regulações da OSPAR e que o limite de óleo na areia é de 10g de óleo por quilo de areia. Porém Sebastian Unger, da OSPAR

Commission informou que o despejo de resíduos no mar é proibido, salvo algumas exceções como material dragado (99% do material despejado no Norte do Atlântico), material inerte e resíduos de peixes. E ele apresentou algumas orientações para material dragado. Como: *Guidelines for the Management of Dredged Material, Reference Number 2004-08* e *National Action Levels for Dredged Material*.

No site oficial da OSPAR é informado que esforços e investimentos foram feitos para a redução de 15% de óleo na água de produção descartada no mar, tornando o padrão para o descarte de 30 mg/L.

2.2) Leis e normas brasileiras

Para a adequação da areia para o descarte no mar foi realizado um levantamento de algumas leis brasileiras referentes a substâncias perigosas, classificação de resíduos sólidos e a água de produção.

Lei 9966 de 28 de abril de 2000, que dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências. Desta lei podemos citar os artigos 4º, 5º, 15 e 16.

Podemos citar também as Resoluções: CONAMA 23/96, Dispõe sobre as definições e o tratamento a ser dado aos resíduos perigosos, conforme as normas adotadas pela Convenção da Basiléia sobre o controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos perigosos e seu Depósito; CONAMA 357/05, dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes; CONAMA 393/07, Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

Podemos destacar alguns trechos mais relevantes para nosso estudo nessas leis:

- Segundo a Lei 9966/00: Capítulo I, DAS DEFINIÇÕES E CLASSIFICAÇÕES:

Art 4º: Para os efeitos desta Lei, as substâncias nocivas ou perigosas classificam-se nas seguintes categorias, de acordo com o risco produzido quando descarregadas na água:

- I. categoria A: alto risco tanto para a saúde humana como para o ecossistema aquático;
- II. categoria B: médio risco tanto para a saúde humana como para o ecossistema aquático;
- III. categoria C: risco moderado tanto para a saúde humana como para o ecossistema aquático;
- IV. categoria D: baixo risco tanto para a saúde humana como para o ecossistema aquático.

Art 5º: Todo porto organizado, instalação portuária e plataforma, bem como suas instalações de apoio, disporá obrigatoriamente de instalações ou meios adequados para o recebimento e tratamento dos diversos tipos de resíduos e para o combate da poluição, observadas as normas e critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 1º A definição das características das instalações e meios destinados ao recebimento e tratamento de resíduos e ao combate da poluição será feita mediante estudo técnico, que deverá estabelecer, no mínimo:

- I. as dimensões das instalações;
- II. a localização apropriada das instalações;
- III. a capacidade das instalações de recebimento e tratamento dos diversos tipos de resíduos, padrões de qualidade e locais de descarga de seus afluentes;
- IV. os parâmetros e a metodologia de controle operacional;
- V. a quantidade e o tipo de equipamentos, materiais e meios de transporte destinados a atender situações emergenciais de poluição;

- VI. a quantidade e a qualificação do pessoal a ser empregado;
- VII. o cronograma de implantação e o início de operação das instalações.

§ 2º O estudo técnico a que se refere o parágrafo anterior deverá levar em conta o porte, o tipo de carga manuseada ou movimentada e outras características do porto organizado, instalação portuária ou plataforma e suas instalações de apoio.

§ 3º As instalações ou meios destinados ao recebimento e tratamento de resíduos e ao combate da poluição poderão ser exigidos das instalações portuárias especializadas em outras cargas que não óleo e substâncias nocivas ou perigosas, bem como dos estaleiros, marinas, clubes náuticos e similares, a critério do órgão ambiental competente.

- Segundo a Lei 9966/00: Capítulo IV, DA DESCARGA DE ÓLEO, SUBSTÂNCIAS NOCIVAS OU PERIGOSAS E LIXO:

Art. 15: É proibida a descarga, em águas sob jurisdição nacional, de substâncias nocivas ou perigosas classificadas na categoria "A", definida no art. 4º desta Lei, inclusive aquelas provisoriamente classificadas como tal, além de água de lastro, resíduos de lavagem de tanques ou outras misturas que contenham tais substâncias.

§ 1º A água subseqüentemente adicionada ao tanque lavado em quantidade superior a cinco por cento do seu volume total só poderá ser descarregada se atendidas cumulativamente as seguintes condições:

- I. a situação em que ocorrer o lançamento enquadre-se nos casos permitidos pela Marpol 73/78;
- II. o navio não se encontre dentro dos limites de área ecologicamente sensível;
- III. os procedimentos para descarga sejam devidamente aprovados pelo órgão ambiental competente.

§ 2º É vedada a descarga de água subseqüentemente adicionada ao tanque lavado em quantidade inferior a cinco por cento do seu volume total.

Art 16: É proibida a descarga, em águas sob jurisdição nacional, de substâncias classificadas nas categorias "B", "C", e "D", definidas no art. 4º desta Lei, inclusive aquelas provisoriamente classificadas como tais, além de água de lastro, resíduos de lavagem de tanques e outras misturas que as contenham, exceto se atendidas cumulativamente as seguintes condições:

- I. a situação em que ocorrer o lançamento enquadre-se nos casos permitidos pela Marpol 73/78;
 - II. o navio não se encontre dentro dos limites de área ecologicamente sensível;
 - III. os procedimentos para descarga sejam devidamente aprovados pelo órgão ambiental competente.
- Apenas para conceituação, a Marpol 73/78, comentada na lei acima, é a Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição Causada por Navios, concluída em Londres, em 2 de novembro de 1973, alterada pelo Protocolo de 1978, concluído em Londres, em 17 de fevereiro de 1978, e emendas posteriores, ratificadas pelo Brasil;
 - Segundo a Resolução CONAMA 23/96:

Art 1º: c) Resíduos Inertes - Classe III, são aqueles que, quando submetidas a teste de solubilização, conforme NBR-10.006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões especificados no anexo 3.

- Segundo a Resolução CONAMA 357/05: CAPITULO III, DAS CONDIÇÕES E PADRÕES DE QUALIDADE DAS ÁGUAS:

Art. 8º: § 4º As possíveis interações entre as substâncias e a presença de contaminantes não listados nesta Resolução, passíveis de causar danos aos seres

vivos, deverão ser investigadas utilizando-se ensaios ecotoxicológicos, toxicológicos, ou outros métodos cientificamente reconhecidos.

- Segundo a Resolução CONAMA 357/05: Capítulo IV, DAS CONDIÇÕES E PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES:

Art 34: § 4º Condições de lançamento de efluentes:

- I. pH entre 5 a 9;
 - II. temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura;
 - III. materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
 - IV. regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
 - V. óleos e graxas:
 - 1 - óleos minerais: até 20 mg/L;
 - 2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L; e
 - VI. ausência de materiais flutuantes.
- Segundo a Resolução CONAMA 393/07:

Art. 5º: O descarte de água produzida devesse obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Art. 10: As empresas operadoras de plataformas realizarão monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

- I. compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;
- II. radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;
- III. compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo - HTP através de perfil cromatográfico;
- IV. toxicidade crônica da água produzida determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e
- V. parâmetros complementares: carbono orgânico total - COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

Parágrafo único. Por ocasião do monitoramento de que trata o *caput* deste artigo, deverá ser feito, concomitantemente, amostragem para determinação do teor de óleos e graxas.

- Segundo a NBR 10004/2004: Resíduos sólidos – Classificação:

4.2.2.2 Resíduos classe II B – Inertes: Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G.

Segundo a NBR 10004 o objetivo da norma é classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. Dela podemos retirar os contaminantes que devem ser identificados na areia, com seus respectivos limites, além dos testes que devem ser realizados na areia limpa para classificá-la como sólido inerte e posteriormente descartá-la no mar. Logo a NBR 10004/2004 é importante para adequar a areia, que será descartada no mar, às normas brasileiras. O resumo dessa norma está no anexo A deste trabalho.

Existem normas complementares à NBR 10004/2004 que são:

1. ABNT NBR 10005:2004 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.
2. ABNT NBR 10006:2004 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos.
3. ABNT NBR 10007:2004 – Amostragem de resíduos sólidos.
4. ABNT NBR 12808:1993 – Resíduos de serviço de saúde – Classificação
5. ABNT NBR 14598:2000 – Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor de vaso fechado *Pensky-Marten*
6. USEPA - SW 846 – *Test methods for evaluating solid waste – Physical/chemical methods*

2.3) Abordagem para descarte de resíduos em locais de exploração e produção de petróleo

Foram feitos levantamentos em sites de agências reguladoras internacionais sobre o descarte de resíduos:

- Golfo do México:
 - Descarte proibido a 3 milhas da costa;
 - Descarte de cascalhos tem pouco impacto devido à dispersão na coluna d'água.
- Mar do Norte:
 - O objetivo é reduzir a introdução de contaminantes.
 - HPA total: 0,58 mg/L
 - Benzeno: 0,3 – 440 mg/L
 - Fenóis: 2 – 23 mg/L
 - Óleo na areia de produção: 10 g de óleo/kg de areia, segundo a OSPAR.
- Canadá:
 - Descarte de resíduos dragados no mar, inertes e matéria inorgânica geológica;

- Limites toleráveis de alguns contaminantes para eliminação no mar, segundo o CANADIAN Environmental Protection Act, 1999, estão apresentados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 - Limites de contaminantes no Canadá para descarte de resíduos no mar

Tabela Baixo Nível	
Substâncias	Concentração
Cádmio e seus compostos	0,6 mg/Kg (peso seco)
Mercúrio e seus compostos	0,75 mg/Kg (peso seco)
Total de HPA	2500 µg/Kg (peso seco)
Total de bifenilos policlorados (PCB)	100 µg/Kg (peso seco)

Fonte: *Canadian Environmental Protection Act, 1999*

- Brasil (dados apresentados por ALO (2006)):
 - Teor de óleos e graxas (TOG) na água produzida deve ter média mensal de 29 mg/L e máximo diário de 42 mg/L;
 - Fluido aderido ao cascalho: teores de 6,9% para n-parafinas e fluidos à base de óleo mineral e 9,6% para olefinas, parafinas sintéticas, ésteres, éteres e acetais;
 - A Tabela 2 apresenta a composição da água de produção descartada no Brasil.

Tabela 2 - Composição da água de produção descartada no mar no Brasil

Componentes existentes (mg/L)	
TOG	24,3
HTP	16,9
HPA	0,44
BTEX	17,7
Fenóis	2,0

Fonte: GABARDO et al., 2006

- No Mundo:
 - Estão apresentados na Tabela 3 a seguir os limites do teor de óleos e graxas de alguns países prescritos pelas autoridades competentes.

Tabela 3 - Limites offshore de teor de óleos e graxas na água de produção, prescritos pelas autoridades de cada país

País	Autoridades de Licenciamento/Monitoramento	Limites
Canada	Newfoundland Offshore Petroleum Board	40 ppm
United States	EPA; Minerals Management Service	29 mg/L monthly average
Netherlands	Min Economic Affairs; State Supervision of Mines	40 mg/L
Norway	SFT	40 mg/L
United Kingdom	Dept of Trade and Industry	40 mg/L
Egypt	EGPC/EEAA	15 ppm
Italy	Ministry of Environment	40 ppm
Tunisia	ANPE	10ppm
China	National Offshore Oil Corp; Environmental Protection Bureau	30-50 ppm
Indonesia	Min of Mining and Energy	25 ppm
Thailand	Dept of Mineral Resources; Pollution Control Dept	100 ppm
Vietnam	Petrovietnã, MOSTE	40 ppm
Oman	Min of Petroleum Resouces; Min of Environment	40 mg/L
Argentina	SRNAII	Case-by-case
Venezuela	MARNR	20 ppm

Fonte: Environmental Management in Oil and Gas Exploration and Production. Joint E&P Forum/UNEP Technical Publication

2.4) Metodologia de estudo para descarte da areia limpa

Como não há legislação no Brasil referindo-se especificamente a descarte de areia de produção, este estudo foi baseado nas normas de descarte de água de produção.

Porém a areia de produção, para efeitos de conceituação, é considerada como um resíduo sólido.

A sequência apresentada abaixo foi de elaboração própria do autor para servir como um procedimento a ser adotado para o descarte da areia no mar após sua limpeza. As normas dos métodos de análise que serão mencionados aqui serão apresentadas posteriormente.

1º) Caracterização dos descartes:

- Identificar o tamanho médio das partículas de areia;
- Quantificar o volume e a vazão de areia a ser descartada;
- Indicar a origem da areia e possíveis contaminantes;
- Quantificar e identificar o teor de contaminantes
- Descrever o processo de limpeza da areia oleosa.

2º) Classificar a areia segundo a NBR 10004 que classifica os resíduos sólidos em (Um resumo da NBR 10004 está apresentado no Anexo A deste trabalho):

- a) resíduos classe I - perigosos;
- b) resíduos classe II A - não inertes;
- c) resíduos classe II B - inertes.

3º) Fazer preparo de amostras da areia para realizar extração e solubilização da mesma para se fazer os testes necessários para a classificação da areia limpa.

4º) Identificar as substâncias que se encontram no extrato das amostras.

5º) Principais parâmetros a se quantificar, segundo SÁ (2006):

- pH, CE, RAS, PST, HTP, HPA, BTEX, MOE, UCM, Fenóis, TOG, e metais e semi-metais (Al, As, Ba, B, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Pb, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Ag, Sn, V, Zn, U).

6º) Quantificar os aspectos ecotoxicológicos e realizar o Teste de Ecotoxicidade da areia para identificar o impacto que ela pode ter sobre os organismos marinhos.

7º) Caso necessário utilizar modelos e formulários usados na triagem de substâncias que poderão ser descartadas no mar.

8º) Enquadrar a especificação e o descarte da areia segundo as seguintes leis:

- Lei Nº 9.966, de 28 de Abril de 2000: Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências.
- Resolução CONAMA Nº 23, de 12 de dezembro de 1996: define os limites e características dos resíduos para sua respectiva classificação.
- Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de Março de 2005: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
- Resolução CONAMA Nº 393, de 8 de agosto de 2007: Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

9º) Estudo do ambiente marinho onde a areia será descartada:

- A) Fazer modelagem e previsões das plumas de dispersão da areia no ambiente marinho;
- B) Elaborar estudos de modelagem para simulação da trajetória e da dispersão da areia descartada, utilizando ferramentas informatizadas, dados operacionais, meteo-oceanográficos e outros que se façam necessários. Para isto, considerando a areia de produção com as mesmas características do cascalho

de perfuração, existe um modelo chamado MUDMAP desenvolvido pela Applied Science Associates, Inc. (ASA), que se constitui em um modelo computacional para a previsão do transporte, dispersão e deposição de cascalhos e fluidos de perfuração e dispersão de águas de produção.

- C) O lançamento da areia deve ser feito a 20 m abaixo da lâmina d'água.

- D) Fazer análise do leito marinho antes de começar as atividades de descarte, medindo concentração de metais, HPA, HTP, total de bifenilos policlorados (PCB's), plásticos e outros materiais sintéticos. Para depois comprovar que não está havendo contaminação significativa do leito marinho devido ao descarte.

10º) Definição e monitoramento de parâmetros chave:

Considerando os mesmos parâmetros de água de produção para a areia de produção, Segundo a Resolução do CONAMA 393/2007 é importante monitorar semestralmente a concentração dos seguintes parâmetros:

- I - compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;
- II - radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;
- III - compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo - HTP através de perfil cromatográfico;
- IV - toxicidade crônica do extrato retirado da areia determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e
- V - parâmetros complementares: carbono orgânico total - COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

2.5) Metodologias para as análises da areia limpa

A) Técnicas usadas para identificar contaminantes em amostras de resíduos sólidos, segundo GABARDO et al. (2006):

- 1) Espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS);
- 2) Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS);
- 3) Plasma Indutivamente Acoplado (ICP);
- 4) Espectrometria de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS);
- 5) Cromatografia Iônica (IC);
- 6) Eletroforese Capilar (CE);
- 7) Potenciometria;
- 8) Titulometria;
- 9) Espectrofotometria.

B) Ensaio de Lixiviação, segundo NBR 10005:

Processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução (parcial) no meio extrator. Esse ensaio visa diferenciar: resíduos classe I – perigosos dos resíduos classe II – não perigosos.

Os limites máximos permitidos no extrato obtido no ensaio de lixiviação podem ser encontrados no anexo F da ABNT NBR 10004:2004, que se encontra no anexo A deste trabalho.

C) Ensaio de Solubilização, segundo NBR 10006:

Processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução em água. Esse ensaio de solubilização visa diferenciar: resíduos classe IIA – não inertes dos resíduos classe IIB – inertes.

Os padrões permitidos para o ensaio de solubilização podem ser encontrados no anexo G da ABNT NBR 10004:2004, que se encontra no anexo A deste trabalho.

D) Alguns aspectos ecotoxicológicos que devem ser identificados na areia que será descartada e suas respectivas normas:

Conforme apresenta VEIGA (2006) são eles:

1. Solubilidade em água (OECD 105);
2. Biodegradabilidade de petróleo (OECD 306);
3. Coeficiente de Partição Octanol/água (Kow) (OECD117);
4. Bioacumulação em peixes (OECD 305);
5. Lipossolubilidade (OECD 116);
6. Adsorção e dessorção (OECD 106).

E) Teste de Ecotoxicidade, segundo apresenta VEIGA (2006):

Tem a finalidade de indicar sinais, sintomas e efeitos dos Agentes Tóxicos (AT), que resultarão no desequilíbrio do sistema biológico.

Requer condições específicas como pH, temperatura, O₂ dissolvido, dureza da água, fotoperíodo, duração do teste, dentre outros.

E.1) Tipos de exposição dos organismos:

– Quanto ao meio:

- 1) Coluna d'água
- 2) Sedimento

– Quanto ao tempo:

- 1) Testes agudos: exposição de curta duração. Resultados CL50, CE50, CI50.

2) Testes crônicos: exposição de longa duração ou períodos representativos do ciclo de vida. Resultados CENO, CEO, VC.

– Quanto ao modo:

- 1) Estático
- 2) Estático com renovação
- 3) Fluxo contínuo

E.2) Teste:

1º) Exposição dos organismos (2 ou mais réplicas), com diferentes concentrações (% ou mg/L), no mínimo 5 diferentes, por determinado período de tempo.

2º) Incubação sob condições controladas.

3º) Contagem dos organismos afetados e não afetados, análises físico-químicas.

4º) Análises estatísticas, resultados expressos em CL50, CE50, CI50, CENO e CEO

E.3) Normas de referência para este teste:

1) Brasil: ABNT, CETESB, FEEMA, IBAMA, PETROBRAS

2) Internacionais: US-EPA, OECD, API, ISO

E.4) Organismos marinhos utilizados nos testes:

– Toxicidade aguda: *Mysidopsis juniae* (microcrustáceo), *Artemia* sp. (microcrustáceo), *Poecilia vivipara* (peixe), *Vibrio fisheri* (bactéria), *Kalliapseudes shubarti* (tanaidáceo - sedimento).

– Toxicidade crônica: *Lytechinus variegatus* (equinodermo), *Perna perna* (molusco bivalvo), *Crassostrea rizophora* (microalga), *Champia parvula* (macroalga).

E.5) Relatório final de teste de avaliação de toxicidade:

1- Informações quanto ao teste:

- a) Tipo de teste
- b) Metodologia

2- Informações quanto à amostra:

- a) Tipo
- b) Identificação
- c) Forma de coleta, preservação, data e hora
- d) Composição ou caracterização físico-química
- e) No caso de substância: Grau de pureza, fabricante, nº do lote, dados de toxicidade

3- Informações quanto à metodologia do preparo da amostra (diluição direta, extrato aquoso, filtração, centrifugação, aeração, ajustes de salinidade e pH, preservação, etc...)

4- Metodologia de teste com o organismo específico

5- Dados Brutos: Efeitos observados por frasco, por concentração, a cada etapa de leitura.

6- Método estatístico adotado: Resultado com intervalo de confiança (CL50 ou CE50) CENO, CEO

7- Validade dos resultados:

- a) Percentual de morte no controle < 10%
- b) Valor da CE50 do organismo – teste frente à substância tóxica deve estar dentro da faixa pré-estabelecida.
- c) Apresentar carta controle.

F) Análises importantes das amostras, apresentadas por GABARDO et al. (2006):

- MOE: Mistura orgânica extraída
- TOG: teor de óleos e graxas
- HTP: Hidrocarbonetos totais de petróleo
- BTEX: Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
- HPA: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- n-Alcanos e UCM (mistura complexa não-resolvida)

F.1) Métodos analíticos – limites de detecção

A Tabela 4 a seguir apresenta os métodos de análises para determinados compostos químicos e seus limites de detecção para cada método.

Tabela 4 - Limites de detecção dos métodos de análise de contaminantes

Composto	Método	Limite
HPA	EPA 8270 – CG/EM	Água: 1ng/L ind. Sedimento: 0,5ng/g ind.
HTP	EPA 8015 – CG/FID	Água: 10µg/L total Sedimento: 10ng/g total
HC saturados n-alcanos / UCM	(n-alcanos de C ₈ até C ₄₀)	Água: 10µg/L Sedimento: 10ng/g
Biomarcadores	CG/EM Esteranos e hopanos	Sedimento: 1ng/g
Voláteis (BTEX)	EPA 8260 (CG/EM)	Água: 1µg/L

Fonte: GABARDO et al., 2006

A Tabela 5 apresenta as concentrações de hidrocarbonetos presentes em sedimentos marinhos em determinados locais do mundo.

Tabela 5 - Teores de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos pelo mundo

Substância	Concentração ng/g	Local	Fonte
Σ HPAs (áreas pristinas)	8 - 280	Antarctica	Tolosa, I. <i>et al.</i> , 2004
	24,1 - 501,1	Mar Adrático	Magi, E.; <i>et al.</i> 2002
	30	Ilhas Baleares (Espanha)	Baumard, P.; <i>et al.</i> 1998
	< 40	Ilhas shetland (Inglaterra)	Tolosa, I. <i>et al.</i> , 2004
Σ HPAs	94 - 1789	Irã, Mar Cáspio	Tolosa, I. <i>et al.</i> , 2004
	280 - 3000	Azerbaijão, Mar Cáspio	Tolosa, I. <i>et al.</i> , 2005
	7266 - 358092	Porto de Boston (EUA)	Wang, X.-C.; <i>et al.</i> 2001
	91 - 8035	Baía de Guanabara	Meniconi, M. F. G.; <i>et al.</i> 2002
	50 - 555000	Rio de La Plata	Colombo, J. C.; <i>et al.</i> 1989
	7,2 - 638,3	Mar Negro	Readman, J. W.; <i>et al.</i> 2002
	34,67 - 682,29	Golfo de Trieste (Mar Adriático)	Notar, M.; <i>et al.</i> 2001
	6 - 2095	Plataforma de Pargo	Petrobras S.A.
	61 - 207	Plataforma de Pampo	Petrobras S.A.
8 - 6400	Plataformas do Golfo do México	Kennikut, M. C. 1995	
UCM + n- alcanos	60 - 2876000	Rio de La Plata	Colombo, J. C.; <i>et al.</i> 1989
UCM Alifáticos totais	1000 - 160000	Mar Negro	Readman, J. W.; <i>et al.</i> 2002
	210 - 8100	Mar Negro	Readman, J. W.; <i>et al.</i> 2003
HTP	60000 - 646000	Hong Kong	Hong, H. <i>et al.</i> 1995
	500000 - 3000000	Baía de Nova Iorque	Farrington, J. W.; Tripp, B. W. 1977
	11000 - 6900000	Golfo	Tolosa, I. <i>et al.</i> , 2004

Fonte: GABARDO et al., 2006

G) Preparo de Amostras apresentado por GABARDO et al. (2006):

Extração, *Cleanup*.

G.1) Extração:

A Tabela 6 apresenta 4 tipos de extração que são utilizadas em amostras de sedimento e os respectivos métodos de análises.

Tabela 6 - Métodos de extração em amostras de sedimentos

Método	Matriz	Tipo de Extração	Analito
EPA 3540	Sedimento	Extração em Soxhlet	Orgânicos semi-voláteis
EPA 3545	Sedimento	Extração Acelerada (pressão e calor) (ASE)	Orgânicos semi-voláteis
EPA 3550	Sedimento	Extração com Ultra-som	Orgânicos semi-voláteis
EPA 3560/3561	Sedimento	Extração com Fluido Supercrítico (SFE)	HTP e HPA

Fonte: GABARDO et al., 2006

G.2) Cleanup: Etapa de purificação devido a alta concentração de lipídios. Os métodos mais comuns são: Saponificação, Coluna de Alumina, Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Fracionamento - CL:

1. Saponificação: UNEP N° 20 – Adaptação da extração para sedimentos
2. Coluna de Alumina: Adaptado de MSRC TR-95-032
3. GPC: EPA 3640
4. Fracionamento - CL: Separar o extrato orgânico por tipo de compostos. O método EPA 3630 serve de base.

H) HPAs:

Metodologias de análise mais comuns segundo GABARDO et al. (2006):

- CG-EM;
- HPLC – fluorescência;
- CG-FID.

Análise pelo método EPA 8270 (CG-EM) determina 240 compostos orgânicos semi-voláteis em resíduos sólidos, porém apenas 16 compostos que são prioritários, os quais estão apresentados na Tabela 7 acompanhados de sua respectiva atividade carcinogênica, segundo a seguinte legenda: (-) não carcinogênico; (±) fracamente carcinogênico; (+) carcinogênico; (++) e (+++) muito carcinogênico.

Tabela 7 - HPAs prioritários e sua atividade carcinogênica

Composto	Atividade Carcinogênica
1 - Naftaleno	-
2 - Acenaftileno	-
3 - Acenafteno	-
4 - Fluoreno	-
5 - Fenantreno	-
6 - Antraceno	-
7 - Fluoranteno	-
8 - Pireno	-
9 - Benzo(a)antraceno	+
10 - Criseno	±
11 - Benzo(b)fluoranteno	++
12 - Benzo(k)Fluoranteno	-
13 - Benzo(a)pireno	+++
14 - Indeno(123-cd)pireno	+
15 - Dibenzo(ah)antraceno	+++
16 - Benzo(ghi)perileno	-

Fonte: Oliveira, 2006

I) Óleos e Graxas:

Metodologias apresentadas por GABARDO et al. (2006):

1. Método EPA 1664
2. Standard Methods 5520:
 - 5520 B Gravimetria
 - 5520 C Infravermelho
 - 5520 F Hidrocarbonetos (tratamento com sílica)

J) HTP:

Segundo GABARDO et al. (2006) as análises são realizadas nos extratos totais de água e sedimentos através de cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC) e detector de ionização de chama (CG-FID), conforme EPA 8015B adaptado.

K) Voláteis BTEX e Fenóis:

Metodologias de análise segundo GABARDO et al. (2006)

K.1) Metodologia para BTEX:

Detecção: CG-FID – hidrocarbonetos
CG-PID – aromáticos
CG-EM – todos os orgânicos

K.2) Metodologia para detecção de BTEX e Fenóis: Por Micro Extração em Fase Sólida (SPME).

K.3) Metodologia para Fenóis: Os métodos não abrangem todos os compostos.

- CENPES (P&T/CG-PID)
- EPA 604 (CG-FID)
- EPA 1653 (CG-EM)
- EPA 625 (CG-EM)
- EPA 8041 (CG-EM)
- EPA 8270D (CG-EM)

2.6) Garantia da qualidade analítica, apresentado por GABARDO et al. (2006)

- Planos Interlaboratoriais:
 - ABRALAM – Associação Brasileira de Laboratórios Acreditados – Brasil
<http://www.abralam.org.br/>

- CAEL – Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories – Canadá
<http://www.caeal.ca>

- IAEA – International Atomic Energy Agency - Mônaco (Marine Environment Laboratory)
<http://www.iaea.or.at>

- KIWA – Kiwa Proficiency Testing Services – Holanda
<http://www.kiwa.nl>

- QUASIMEME – The Quasimeme Laboratory Studies – Reino Unido
<http://www.quasimeme.marlab.ac.uk>

- Laudos: Informações necessárias I
 - Informação completa da amostra;
 - Data da análise;
 - Métodos de referência;
 - Descrição do equipamento e condições de análise;
 - Limite de detecção do método;
 - Registro dos cálculos;
 - Registro de correção dos resultados;
 - Resultados analíticos;
 - Assinatura do responsável pela análise;
 - Assinatura do supervisor do laboratório.

- Laudos: Informações necessárias II
 - Cópia dos cromatogramas e dados de forma organizada;
 - Percentual de recuperação dos padrões adicionados (surrogate) de cada amostra, para evidenciar perdas durante a extração (correção);

- Recuperações fora da faixa de aceitação do método indicam necessidade de reextração;
- Emissão em papel timbrado com nome e assinaturas do analista e do responsável pela análise.

2.7) Equipamentos para limpeza de areia

Foram feitos levantamentos de empresas que já realizavam esse tipo de limpeza e descarte e apenas duas empresas que fabricam equipamentos para limpeza de areia contaminada com óleo responderam às seguintes perguntas propostas:

- 1) Em que vocês se baseiam, em qual legislação ou regulação, para informar que a areia já limpa pode ser eliminada no mar?
- 2) Para quais países e operadoras vocês fornecem esse equipamento?
- 3) Quais países regulamentam a eliminação de areia no mar?
- 4) Além do equipamento de teste em campo, vocês possuem um para teste em laboratório? E qual a capacidade do equipamento de laboratório?

A) Empresa Aker Solutions:

As perguntas foram respondidas por Morten Hana, PhD (Product and Technology Manager, Separation Technologies, morten.hana@akersolutions.com) do escritório da Noruega.

O equipamento trabalha com hidrociclones que geram turbulência e com isso cisalhamento, o que ajuda a remover o óleo das partículas de areia.

Informaram que seguem a legislação da OSPAR, que permite geralmente o descarte de 1% de óleo na areia. E que a maioria de seus clientes está no Mar do Norte.

Não possuem equipamento para teste em laboratório, apenas para testes em grandes proporções.

B) Empresa RBG:

As perguntas foram respondidas por Colin Sherwood (Operations Manager, Specialist Cleaning, colin.sherwood@rbg ltd.com) do escritório do Reino Unido.

Informou que segue a legislação do Reino Unido que era de 5% a 10% de óleo na areia para o descarte no mar, porém o nível está sendo reduzido devido a RBG conseguir um nível abaixo de 1%.

Eles realizam a limpeza da areia no Mar do Norte para as seguintes empresas: ExxonMobil, Conocophillips, Petrofac, Shell, Bluewater, Nexen, Total, CNR, Amerada Hess, Apache. E internacionalmente em Angola para a TOTAL.

Não há equipamento para testes em laboratório. Mas eles pedem que lhe sejam enviadas amostras da areia e do óleo da formação, para análise de contaminantes e para formulação do melhor produto químico para limpá-la, isso, porém, ao custo de 1500 libras esterlinas. E fornecem também 250 ml de amostra do produto para a análise independente do cliente.

Através dos estudos apresentados anteriormente podemos chegar à conclusão que o importante para nós no momento é limpar a areia, retirando todo o óleo possível que está agregado aos seus grãos, para que, ela possa se enquadrar na norma NBR 10004:2004 como um sólido inerte e assim possamos descartá-la no mar segundo esta classificação.

3) Metodologia Experimental

Após o estudo das normas, leis e das técnicas de análise para identificar os contaminantes existentes na areia é preciso desenvolver a metodologia para a limpeza da mesma.

A limpeza da areia que é produzida junto com o petróleo e que está saturada com o mesmo é feita utilizando-se uma composição química desenvolvida no CENPES, a qual age desolvendo o óleo que está aderido a areia, alterando a molhabilidade da superfície dos grãos tornando-os molháveis à água e não mais ao óleo e favorecendo a mobilidade do óleo. Essa composição química funciona como um detergente que retira o óleo e após a passagem desse detergente é preciso passar água para retirar o mesmo da areia. Chamaremos esta composição de solução extratora já que é ela que agirá extraíndo o óleo da areia. Esta solução extratora tem diferentes denominações para diferentes tipos e concentrações de seus componentes. O que altera o poder de ação de uma composição para outra e conseqüentemente de uma denominação para outra.

Neste capítulo serão apresentados os testes realizados para a escolha da solução extratora que tenha o melhor rendimento, do melhor método de limpeza e do melhor equipamento, para que o modelo de laboratório seja passível de ser transformado em uma escala maior de campo. Todos os métodos apresentados a metodologia empregada nos processos baseia-se na adição da solução extratora na areia, lavagem da areia com água e secagem da areia na estufa após o procedimento. Todos os testes e fotos foram realizados pelo autor e supervisionados pela co-orientadora Márcia Khalil no laboratório 2004 do prédio 20, pertencente à gerência PDP/TE do CENPES. Todos os dados divulgados foram autorizados pela Petrobras.

3.1) 1º Método para limpeza da areia

1º TESTE:

Proporção: 1:1, 20 g de areia contaminada para 20 ml de Solução Extratora VA.

Agitação: 120 rpm em *shaker*

Temperatura: 40 °C

Areia de Produção da P-25

Tempo de Agitação: 30, 60, 120 min

Lavagem: 100 ml de água

Objetivo:

Identificar se o método utilizado será eficiente e se a variação do tempo de agitação no *shaker* influenciará ou não na limpeza da areia.

Procedimento:

- ✓ Pesou-se três amostras de areia com 20 g cada uma em um frasco Erlenmeyer. Amostra A, B e C, sendo os tempos de agitação de 30 min, 60 min e 120 min respectivamente.
- ✓ Após pesadas as amostras, adicionou-se em cada uma 20 ml da Solução Extratora VA.
- ✓ Colocou-se então no *shaker* as três amostras para agitar e fazer a limpeza da areia.
- ✓ Após os respectivos tempos de agitação, cada amostra foi retirada do *shaker* e colocada em repouso durante 5 min para decantação dos finos.
- ✓ Depois da decantação retirou-se a parte líquida referente à Solução Extratora e o óleo extraído da areia, simplesmente vertendo o líquido para um béquer.
- ✓ Lavou-se então cada uma das amostras com 100 ml de água. Sendo que a lavagem foi dividida em cinco etapas de 20 ml cada.
- ✓ Após a lavagem, a areia foi transferida do Erlenmeyer para um vidro de relógio e colocado na estufa para secagem.

Conclusão:

Notou-se que a areia ainda estava contaminada com óleo nas três amostras e ao se adicionar tolueno nas amostras, verificou-se que ainda havia muito óleo que se dissolveu no tolueno o que indica uma baixa eficiência da Solução Extratora VA com a concentração de 1:1.

Um problema notado com a metodologia empregada foi a perda muito grande de finos da areia na retirada da solução extratora após a agitação e principalmente na hora

da lavagem da areia com água. Outro problema do método foi o filme de óleo que acaba voltando para a superfície da areia quando vertemos o Erlenmeyer para retirar a água de lavagem ou após a evaporação do tolueno.

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam as fotos tiradas de cada amostra após o procedimento. Podemos notar como a areia continua contaminada e que se depositou um filme de óleo na superfície da mesma. A Figura 4 apresenta o *shaker* utilizado no primeiro método de limpeza.

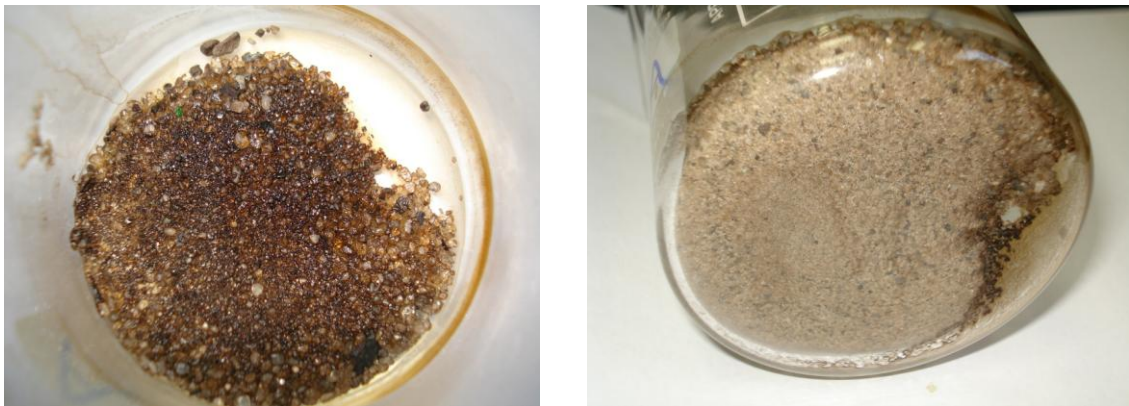


Figura 1 - Amostra A. (À esquerda a parte de cima e à direita a parte de baixo da areia após a metodologia aplicada)*

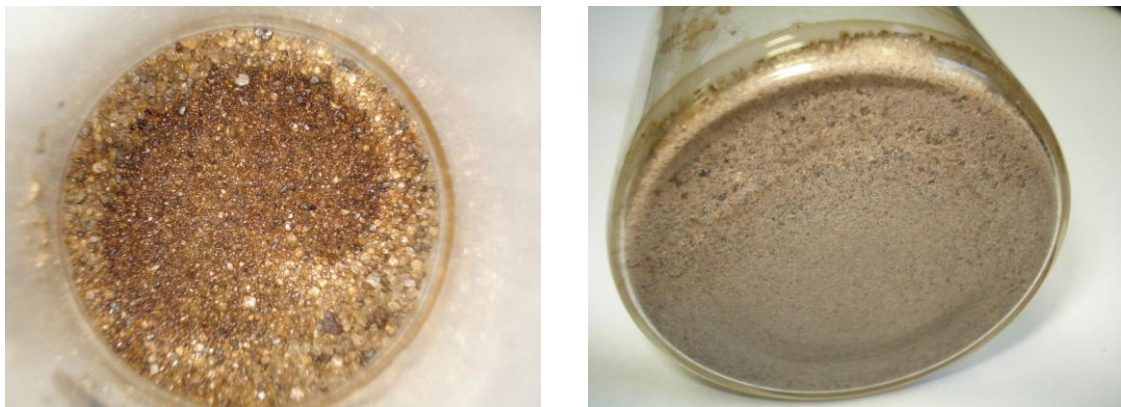


Figura 2 - Amostra B (*)

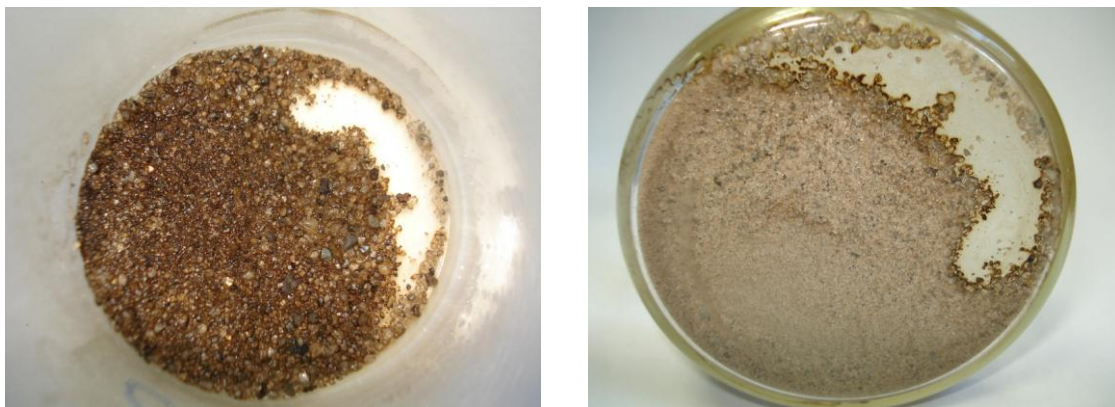


Figura 3 - Amostra C (*)



Figura 4 - Shaker Julabo SW23

2° TESTE:

Proporção: 1:2, 20 g de areia contaminada para 40 ml de Solução Extratora VA.

Agitação: 150 rpm em *shaker*

Temperatura 40 °C

Areia de Produção da P-25

Tempo de Agitação: 30 min

Lavagem: 100 ml de água.

Objetivo:

Identificar se o aumento da concentração e a adição da solução extratora feitos em etapas dariam melhor resultado na retirada do óleo da areia ou não.

Procedimento:

- ✓ Pesou-se apenas uma amostra de areia de 20 g em um frasco Erlenmeyer.
- ✓ Foram então realizadas, duas etapas de adição de solução extratora e agitação:

1ª etapa:

- ✓ Foram adicionados 40 ml de solução extratora à areia contaminada e colocada no *shaker* para agitação durante 30 min.
- ✓ Após a agitação a amostra foi colocada em repouso por 5 min para decantação dos finos.
- ✓ Foi então retirado a parte líquida referente à solução extratora e ao óleo extraído da areia, simplesmente vertendo o líquido para um béquer, e passou-se para a segunda etapa.

2ª etapa:

- ✓ Adicionou-se mais 40 ml de solução extratora à areia ainda contaminada e mais uma vez colocada em agitação por 30 min.
- ✓ Após a agitação a amostra foi colocada em repouso por 5 min para decantação dos finos.
- ✓ Depois da decantação retirou-se a parte líquida referente à solução extratora e ao óleo extraído da areia, simplesmente vertendo o líquido para um béquer.
- ✓ A amostra foi então lavada com 100 ml de água. Sendo que a lavagem foi dividida em cinco etapas de 20 ml cada.
- ✓ Após a lavagem a areia foi transferida do Erlenmeyer para um vidro de relógio e colocado na estufa para secagem.

Conclusão:

Novamente a eficiência da Solução Extratora VA não foi satisfatória, mesmo sendo a concentração de 1:2, pois ela não foi capaz de retirar todo o óleo presente na areia, que está em grande quantidade.

A perda de finos ficou realmente caracterizada como um problema do método de limpeza da areia que estamos utilizando no momento, que é o de fazer a extração e lavagem em um Erlenmeyer e depois verter a parte líquida para outro recipiente. Essa perda chegou a quase 20% da massa total.

Outro problema notado mais uma vez foi que ao virar o Erlenmeyer para retirar a parte líquida para outro frasco, o filme de óleo que fica sobre a água acaba voltando e contaminando a areia novamente.

Boa parte do óleo está sendo extraído da areia, porém é preciso melhorar o método de extração do óleo presente na areia e melhorar a concentração ou formulação da solução extratora para podermos melhorar a eficiência da limpeza.

3.2) 2º Método para limpeza da areia

Como o método de teste usando o frasco Erlenmeyer estava apresentando problemas, alteramos o método. Agora estamos usando uma coluna de vidro que possui uma camisa de aquecimento. Na parte interna da coluna foi colocada uma cesta metálica bem fechada como se fosse um tecido onde a areia é depositada. Assim a solução extratora e a água circularam por essa coluna passando pela cesta com a areia sem que a areia perca seus finos. A Figura 5 mostra a coluna de vidro com a cesta metálica utilizada no segundo método de limpeza.

3º TESTE:

100 ml de Solução Extratora VA

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 500 ml/min

Lavagem: 200 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Produção da P-25



Figura 5 - Coluna de vidro toda montada já com a cesta metálica, utilizada no novo método de limpeza da areia

Objetivo:

Identificar se o novo método se aplica bem no nosso objetivo de retirar o óleo da areia contaminada, sem que ocorra a perda de finos da areia.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 15 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora VA durante 2 horas, injetando-a pela parte de cima da coluna e retirando-a por baixo, tentando manter uma vazão de entrada e de saída iguais para que a amostra de areia ficasse imersa na solução extratora.
- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” entrando por cima e saindo por baixo, tentando manter uma vazão de entrada e saída iguais,

com imersão da amostra na água. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 100 ml durante 30 min, depois mais 100 ml durante mais 30 min.

✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um béquer.

Conclusão:

A areia não foi limpa pelo processo e, portanto continuou contaminada por óleo.

Alguns problemas de processo ocorreram. Injetando por cima e retirando por baixo, houve dificuldade em manter o nível de fluidos constante dentro da coluna para que a amostra ficasse imersa nos fluidos. Outro problema foi que mesmo após todo o procedimento de circulação da solução extratora e da água a areia continuou praticamente como começou, toda contaminada por óleo.

Duas hipóteses foram levantadas para o segundo problema:

1^a) A abertura dos orifícios da cesta metálica eram tão pequenos que o óleo que deveria sair da areia estava ficando preso no interior da cesta e por isso a areia não ficou limpa. Porque quando a areia foi transferida para um béquer e lavada com água, como era feito no método anterior, praticamente todo o óleo é retirado da areia.

2^a) A areia por ser muito heterogênea, ou seja, possuir grãos de tamanhos muito diferentes, e muito pequenos, cria uma força de agregação que impede a solução extratora e a água de penetrarem entre os grãos e retirarem satisfatoriamente o óleo agregado à areia.

4º TESTE:

100 ml de Solução Extratora VA

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 500 ml/min

Lavagem: 200 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Produção da P-25

Objetivo:

Testar se alterando a tela metálica anterior da cesta para uma de 200 mesh, ou seja, aumentando o orifício da cesta, o óleo irá desgrudar da areia passando pela tela metálica sem que haja perda de finos da areia.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 15 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora VA durante 2 horas, injetando-a pela parte de cima da coluna e retirando-a por baixo, tentando manter uma vazão de entrada e de saída iguais para que a amostra de areia ficasse imersa na solução extratora.
- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” entrando por cima e saindo por baixo, tentando manter uma vazão de entrada e saída iguais, com imersão da amostra na água. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 100 ml durante 30 min, depois mais 100 ml durante mais 30 min.
- ✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um béquer.

Conclusão:

Apesar da maior abertura dos orifícios da tela da cesta, a areia ainda continua com óleo e, portanto nossas hipóteses ainda se mantêm.

O problema de manter o nível de fluidos constante dentro da coluna ainda se mantém.

Observação:

Foi cogitada uma abertura maior ainda para os orifícios da tela da cesta, porém foi logo observado que uma abertura maior acarretaria em uma perda muito grande de finos da areia tornando-se inviável a troca da tela.

5° TESTE:

150 ml de Solução Extratora VA

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 500 ml/min

Lavagem: 300 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Produção da P-25

Objetivo:

Circular os fluidos de baixo para cima para manter um nível de fluidos constante na coluna e testar se isso irá influenciar na retirada do óleo, já que assim o óleo seria empurrado para a parte de cima da coluna e não teria que atravessar a tela metálica sendo retido pela mesma.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 15 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora VA durante 2 horas, injetando-a pela parte de baixo da coluna e retirando-a por cima, mantendo assim uma vazão de entrada e de saída iguais para que a amostra de areia ficasse imersa na solução extratora.
- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” entrando por baixo e saindo por cima também tendo assim a imersão da amostra na água. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 150 ml durante 30 min, depois mais 150 ml durante mais 30 min.
- ✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um béquer.

Conclusão:

Mesmo sendo feita a circulação de baixo para cima evitando que o óleo tivesse que atravessar a tela da cesta, a areia não foi limpa pelo processo.

Podemos concluir com isso que, a nossa primeira hipótese anterior não é válida, ou seja, não é a tela da cesta metálica que está segurando o óleo na areia.

Temos então que testar a segunda hipótese, que é sobre a força de agregação da areia que não deixa a água lavá-la e retirar todo o óleo.

6° TESTE:

Proporção: 2 g de areia para 5 ml de solução extratora Q, V, S, AK e VA colocadas em diferentes recipientes.

Agitação: 120 rpm em *shaker*

Temperatura 40 °C

Areia de Produção da P-25

Tempo de Agitação: 30 min

Lavagem: 50 ml de água.

Objetivo:

Identificar a solução extratora que tivesse maior eficiência na retirada de óleo da areia.

Procedimento:

- ✓ Pesou-se cinco amostras de areia com 2 g cada uma em um frasco Erlenmeyer.
- ✓ Após pesadas as amostras, adicionou-se em cada uma 5 ml das Soluções Extratoras Q, V, S, AK e VA, em cada amostra de areia.
- ✓ Colocou-se então no *shaker* as cinco amostras para agitar e fazer a limpeza da areia.
- ✓ Após 30 min de agitação, cada amostra foi retirada do *shaker* e colocada em repouso durante 5 min para decantação dos finos.
- ✓ Depois da decantação retirou-se a parte líquida referente a Solução Extratora e o óleo extraído da areia, simplesmente vertendo o líquido para um béquer.
- ✓ Lavou-se então cada uma das amostras com 50 ml de água. Sendo que a lavagem foi dividida em duas etapas de 25 ml cada.
- ✓ Após a lavagem a areia foi transferida do Erlenmeyer para um vidro de relógio e colocado na estufa para secagem.

Conclusão:

Podemos concluir que a solução extratora que teve o melhor rendimento foi a Solução Extratora S.

Observação:

Para podermos identificar se o problema da limpeza da areia estava na agregação da mesma, usamos para este teste uma areia de fraturamento 20/40, que é bem homogênea, ou seja, que possui praticamente os grãos do mesmo tamanho, o que aumenta a porosidade da amostra permitindo maior penetração da solução extratora e da água para retirarem o óleo que contamina a areia. Esta areia foi contaminada com o óleo P-20 MRL 187 (Petróleo produzido na plataforma P-20 no campo de Marlim Leste) e deixada em repouso por uma semana, para que o óleo aderisse bem á areia. A Figura 6 mostra a areia de fraturamento 20/40 limpa e após a sua contaminação com óleo para a realização do experimento.



Figura 6 - À esquerda a areia de fraturamento 20/40 sem estar contaminada com o óleo. E à direita a areia já contaminada com óleo P-20 MRL 187

Utilizou-se a Solução Extratora S, pois apresentou maior eficiência em relação às outras Soluções Extradoras.

7º TESTE:

100 ml de Solução Extratora S

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 500 ml/min

Lavagem: 200 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Fraturamento 20/40 contaminada com óleo P-20 MRL 187

Objetivo:

Identificar se, uma maior porosidade da amostra e conseqüente menor agregação da areia, ajudaria numa melhor limpeza da areia por parte dos fluidos, já que eles penetrariam mais no interior da amostra.

Circular os fluidos de cima para baixo para identificar se o óleo passaria pela tela metálica normalmente com a nova areia.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 15 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora S durante 2 horas, injetando-a pela parte de cima da coluna e retirando-a por baixo, tentando manter uma vazão de entrada e de saída iguais para que a amostra de areia ficasse imersa na solução extratora.
- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” entrando por cima e saindo por baixo, tentando manter uma vazão de entrada e saída iguais, com imersão da amostra na água. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 100 ml durante 30 min, depois mais 100 ml durante mais 30 min.
- ✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um béquer.

A Figura 7 apresenta a sequência de limpeza da areia. A etapa de circulação da solução extratora e as duas etapas da circulação de água.



Figura 7 - Sequência da limpeza da areia. A primeira figura, da esquerda para a direita, mostra a circulação da Solução Extratora S. A segunda a circulação da primeira etapa da água e a terceira da segunda etapa da água

Conclusão:

Com este teste concluímos que o problema era realmente a forte agregação da areia de produção, pois esta areia de fraturamento foi consideravelmente limpa pelo mesmo processo usado para a areia de produção. Portanto, o que falta para que a solução extratora haja eficientemente na areia de produção é uma movimentação na mesma para que a areia se disperse e a solução extratora penetre entre os grãos.

Pela Figura 8 podemos notar como a areia de fraturamento, que antes estava contaminada com óleo, ficou limpa após o procedimento.



Figura 8 - Areia de fraturamento 20/40 limpa, a esquerda ainda molhada, e a direita após secagem na estufa

3.3) 3º Método para limpeza da areia

Como concluído anteriormente, o que estava faltando era agitação na areia para que a solução extratora pudesse penetrar entre os grãos e poder retirar todo o óleo presente na areia para que assim limpando-a o máximo possível, avaliar se a areia após esse tratamento iria atender aos requisitos da norma da ABNT NBR 10004:2004 visando o descarte no mar.

Tendo em mente esses objetivos um novo equipamento foi desenvolvido para dar agitação a areia e quebrar a agregação entre os grãos. Ele consiste basicamente nos mesmos equipamentos usados no método anterior, porém o novo equipamento foi colocado na horizontal e foi acoplado à cesta metálica um motor para que esta gire em torno de seu eixo e dê movimentação à areia que anteriormente ficava parada apenas.

As Figuras 9 e 10 apresentam o equipamento desenvolvido para a limpeza da areia de produção. Na primeira podemos ver a cesta metálica do método anterior adaptada para o novo equipamento e na segunda figura podemos ver o equipamento montado e pronto para iniciar o processo.



Figura 9 - Cesta metálica com adaptação para conectar ao motor



Figura 10 - Equipamento montado e pronto para iniciar o processo de limpeza
Foram então realizados testes com esse novo equipamento.

8° TESTE:

100 ml de Solução Extratora S

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 150 ml/min

Rotação do motor: 175 rpm

Lavagem: 400 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Produção da P-25

Objetivo:

Testar a funcionalidade do novo equipamento para a limpeza da areia contaminada com óleo e a eficiência da solução extratora.

Na Figura 11 podemos ver todo o esquema de funcionamento do equipamento desenvolvido no momento da circulação da solução extratora.



Figura 11 - Equipamento em funcionamento, circulando a solução extratora

Na Figura 12 podemos ver a sequência de circulação das duas etapas de água e como o óleo vai sendo retirado de uma etapa para outra.



Figura 12 - Sequência da circulação de água após circulação da solução extratora. À esquerda a primeira etapa e à direita a segunda etapa.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 20 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora S durante 1 hora, injetando-a pela parte superior e retirando-a pela lateral da coluna, mantendo assim um volume no interior da coluna em que a amostra ficava imersa na solução extratora.
- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” da mesma forma que a solução extratora. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 200 ml durante 30 min, depois mais 200 ml durante mais 30 min.
- ✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um vidro de relógio para secar na estufa.

A Figura 13 apresenta a comparação entre a areia de produção ainda contaminada e ela após a utilização do processo de limpeza com o novo equipamento utilizando-se a solução extratora S. Podemos notar que a limpeza foi visualmente perfeita.

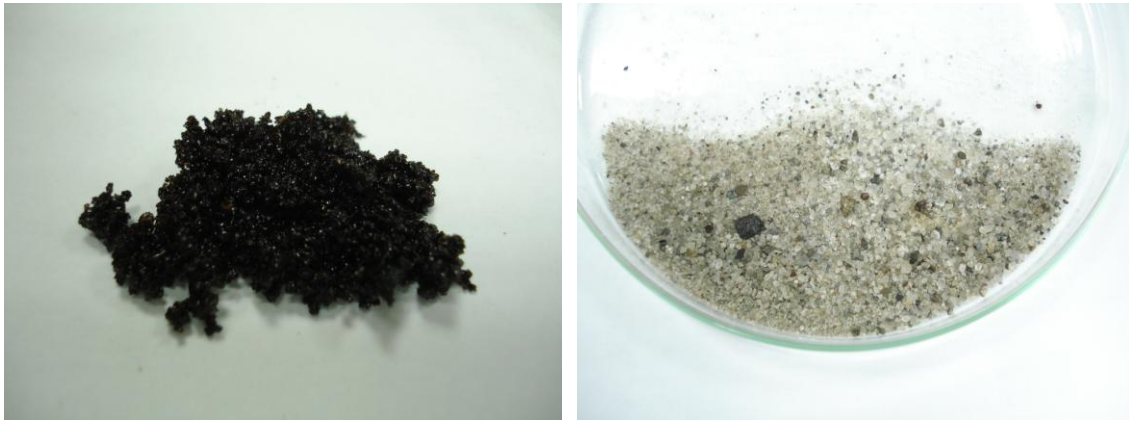


Figura 13 - Comparação da areia de produção antes do processo de limpeza, à esquerda, e após o processo com uso da Solução Extratora S

Conclusão:

Após a secagem pudemos notar que a areia foi muito bem limpa com o novo equipamento. Concluiu-se definitivamente que o que realmente faltava era a agitação da areia para que a solução extratora penetrasse bem entre os grãos e retirasse todo o óleo aderido aos mesmos.

Portanto este método apresentou-se como o melhor método para a limpeza da areia e para o objetivo que temos que é o descarte da areia no mar após a sua descontaminação.

Observação:

A quantidade de água para lavagem foi aumentada, pois percebeu-se maior quantidade de óleo retirada da areia pelo novo método e com isso foi necessário maior quantidade de água para retirar o óleo solubilizado.

Foram realizados outros testes ainda com outras soluções extratoras para comprovar a eficiência e a funcionalidade do método.

9º TESTE:

100 ml de Solução Extratora CA

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 150 ml/min

Rotação do motor: 175 rpm

Lavagem: 400 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Produção da P-25

Objetivo:

Comprovar a eficiência e funcionalidade do novo método utilizando uma solução extratora com composição parecida com a da Solução Extratora S.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 20 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora CA durante 1 hora, injetando-a pela parte superior e retirando-a pela lateral da coluna, mantendo assim um volume no interior da coluna em que a amostra ficava imersa na solução extratora.
- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” da mesma forma que a solução extratora. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 200 ml durante 30 min, depois mais 200 ml durante mais 30 min.
- ✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um vidro de relógio para secar na estufa.

A Figura 14 também apresenta a comparação entre a areia contaminada e a areia após o processo de limpeza, porém agora utilizando a solução extratora CA.

Conclusão:

Mais uma vez o método mostrou-se eficiente na limpeza da areia de produção.

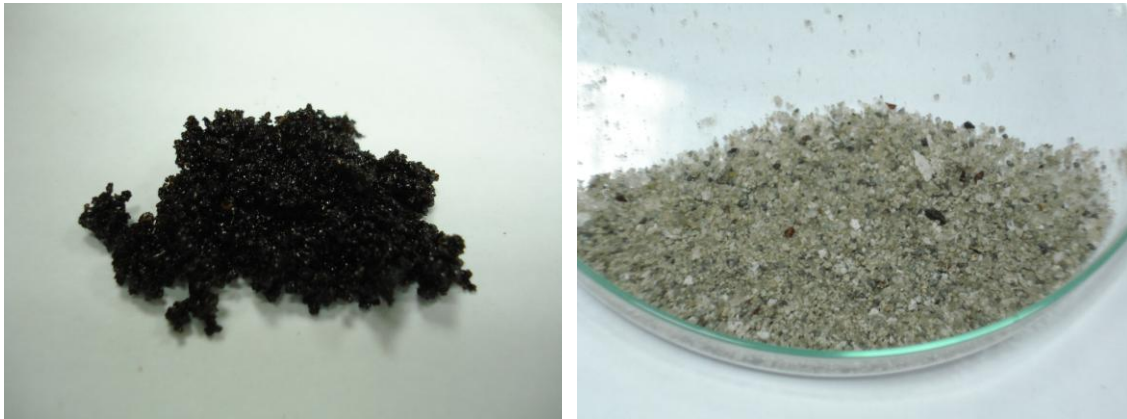


Figura 14 - Comparação da areia de produção antes do processo de limpeza, à esquerda, e após o processo com uso da Solução Extratora CA

10° TESTE:

100 ml de Solução Extratora BN

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 150 ml/min

Rotação do motor: 175 rpm

Lavagem: 400 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Produção da P-25

Objetivo:

Comprovar a eficiência e funcionalidade do novo método utilizando uma solução extratora com composição parecida com a da Solução Extratora S.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 20 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora BN durante 1 hora, injetando-a pela parte superior e retirando-a pela lateral da coluna, mantendo assim um volume no interior da coluna em que a amostra ficava imersa na solução extratora.

- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” da mesma forma que a solução extratora. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 200 ml durante 30 min, depois mais 200 ml durante mais 30 min.
- ✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um béquer.

Assim como nas figuras anteriores a comparação é a mesma, porém na Figura 15 a solução extratora utilizada para a limpeza foi a BN.



Figura 15 - Comparação da areia de produção antes do processo de limpeza, à esquerda, e após o processo com uso da Solução Extratora BN

Conclusão:

Mais uma vez o método mostrou-se eficiente na limpeza da areia. Não apresentando diferenças nítidas entre as diferentes soluções extratoras.

3.4) 4° Método para limpeza da areia

Como a concentração do nosso método atual é de 20 g de areia para 100 ml de solução extratora, foi testado um novo método reduzindo essa concentração, diluindo a solução extratora 5 vezes, ou seja, em vez de usarmos 100 ml só de solução, foram usados 20 ml de solução extratora e 80 ml de “água do mar” para completar os 100 ml usados anteriormente no método.

11° TESTE:

100 ml de Solução Extratora CA diluída 5 vezes

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 150 ml/min

Rotação do motor: 175 rpm

Lavagem: 400 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Produção da P-25

Objetivo:

Verificar se a eficiência do método anterior se mantém com a redução da concentração da solução extratora.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 20 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora CA diluída 5 vezes durante 1 hora, injetando-a pela parte superior e retirando-a pela lateral da coluna, mantendo assim um volume no interior da coluna em que a amostra ficava imersa na solução extratora.
- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” da mesma forma que a solução extratora. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 200 ml durante 30 min, depois mais 200 ml durante mais 30 min.
- ✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um béquer.

Conclusão:

Este método, utilizando a solução extratora diluída, não apresentou um bom resultado, boa parte da areia foi limpa, porém pequenos flocos de areia com óleo ainda permaneceram.

Cogitamos a possibilidade da estabilidade da solução extratora frente à temperatura ter mudado com a diluição e testamos outra solução extratora com maior estabilidade para verificar o método.

12° TESTE:

100 ml de Solução Extratora BP4 diluída 5 vezes

Temperatura do banho: 40 °C

Vazão de fluidos de 150 ml/min

Rotação do motor: 175 rpm

Lavagem: 400 ml de “água do mar” (35 g de NaCl/L)

Areia de Produção da P-25

Objetivo:

Identificar se a eficiência do método anterior se mantém com a redução da concentração da solução extratora.

Procedimento:

- ✓ Ligou-se o banho para elevar a temperatura à 40 °C e mantê-la constante dentro da coluna.
- ✓ Pesou-se uma amostra de areia de 20 g diretamente dentro da cesta metálica.
- ✓ Circulou-se então a Solução Extratora BP4 diluída 5 vezes durante 1 hora, injetando-a pela parte superior e retirando-a pela lateral da coluna, mantendo assim um volume no interior da coluna em que a amostra ficava imersa na solução extratora.
- ✓ Após a circulação da solução extratora, circulou-se “água do mar” da mesma forma que a solução extratora. Porém a circulação foi feita em etapas. Primeiro 200 ml durante 30 min, depois mais 200 ml durante mais 30 min.
- ✓ Retirou-se então a amostra da cesta e colocou-a em um béquer.

Conclusão:

Mesmo mudando a solução extratora o método apresentou-se ruim, apresentando o mesmo problema do anterior. Concluiu-se que como a quantidade de óleo na areia é muito grande a diluição nessas proporções não é favorável já que assim estamos reduzindo muito a matéria ativa que age sobre o óleo aderido aos grãos.

A Tabela 8 que está mais a baixo, apresenta um resumo feito pelo autor dos doze testes realizados, destacando o método, a solução extratora, o objetivo e a conclusão de

cada um dos testes realizados. Sendo que: Método 1: Foi feito realizando agitação no *Shaker*; Método 2: Feito com a coluna de vidro na vertical; Método 3: Feito utilizando o novo equipamento desenvolvido; e Método 4: Feito utilizando o novo equipamento, com a solução extratora diluída 5 vezes.

Tabela 8 - Resumo dos testes para a limpeza da areia de produção

Teste	Método	Sol. Extratora	Objetivo	Conclusão
1	1	VA	Identificar eficiência do método e variação do tempo de agitação.	Pouco eficiente. Perda de finos da areia, contaminação da areia pelo filme de óleo.
2	1	VA	Identificar o aumento da concentração e adição de solução extratora em etapas.	Pouco eficiente. Perda de finos da areia, contaminação da areia pelo filme de óleo.
3	2	VA	Identificar a eficiência do método.	Areia continuou contaminada. Não houve perda de finos. Problema com o nível dos fluidos.
4	2	VA	Testar maior abertura da tela da cesta metálica.	Não funcionou. Areia continuou contaminada. Problema do nível dos fluidos se mantém.
5	2	VA	Mudar o sentido da circulação dos fluidos.	Não funcionou. Areia continuou contaminada.
6	-	Q, V, S, AK, VA	Testar solução extratora mais eficiente.	Solução Extratora S tem melhor eficiência.
7	2	S	Testar a agregação dos grãos.	Teste Funcionou. Areia foi limpa.
8	3	S	Testar o novo equipamento e a eficiência da solução extratora.	Equipamento funcionou. Solução extratora eficiente.
9	3	CA	Comprovar a eficácia do novo equipamento e a eficiência de uma solução extratora de composição parecida.	Equipamento funcionou. Solução extratora eficiente.
10	3	BN	Comprovar a eficácia do novo equipamento e a eficiência de uma solução extratora de composição parecida.	Equipamento funcionou. Solução extratora eficiente.
11	4	CA (dil. 5x)	Testar a diluição da solução extratora utilizando o novo equipamento.	Método pouco eficiente. Ficaram pequenos flocos com areia contaminada.
12	4	BP4 (dil. 5x)	Testar a diluição da solução extratora utilizando o novo equipamento.	Método pouco eficiente. Ficaram pequenos flocos com areia contaminada.

3.5) Conclusão sobre a limpeza da areia

Através dos testes realizados anteriormente e das fotos apresentadas foi possível chegar à conclusão de que o método que gerou a melhor eficiência e funcionalidade e que por isso é o que melhor se aplica aos nossos objetivos foi o 3º Método de limpeza, utilizando qualquer uma das três soluções extratoras utilizadas nos testes 8, 9 e 10. Porém não é apenas olhando para a areia que podemos constatar que ela está realmente descontaminada e que se enquadra na norma ABNT NBR 10004:2004 como um sólido inerte, é preciso realizar todos os ensaios laboratoriais de análise de contaminantes apresentados no capítulo 2 deste trabalho e seguindo a referida norma que está apresentada em resumo no anexo A deste trabalho.

A Figura 16 apresenta uma imagem aproximada dos grãos da areia contaminada e da areia limpa onde poderemos perceber como todo o óleo foi retirado da areia após o processo de limpeza.



Figura 16 - Imagem aproximada dos grãos de areia de produção ainda contaminada com óleo, à esquerda, e após o processo de limpeza, à direita

Porém para fazer as análises referidas na respectiva norma seria preciso contratar um laboratório especializado nesse tipo de análise que pudesse dar veracidade aos resultados, além de realizar as coletas das amostras de areia segundo a NBR 10007, para que os órgãos de defesa do meio ambiente pudessem conceder a autorização para o descarte desta areia descontaminada no mar. Foi consultado então um laboratório para este fim. Eles informaram que para realizar todas as análises necessárias para enquadrar

a areia como sólido inerte, seriam necessários 5 Kg de areia limpa, 30 dias para apresentação dos resultados, além do custo pelos serviços de análises laboratoriais. Como nosso equipamento de laboratório realizava a limpeza de apenas 20 g de areia por vez e para realizar a limpeza de 5 Kg de areia levaria muito tempo, além do tempo de 30 dias para entrega do resultado das análises, tornou-se inviável para o presente trabalho esse tipo de análise mais abrangente.

A figura 17 abaixo apresenta um diagrama das análises que consideramos mais importantes para a adequação da areia limpa à norma da ABNT e para conseguirmos a autorização dos órgãos ambientais para descartarmos no mar a areia limpa.

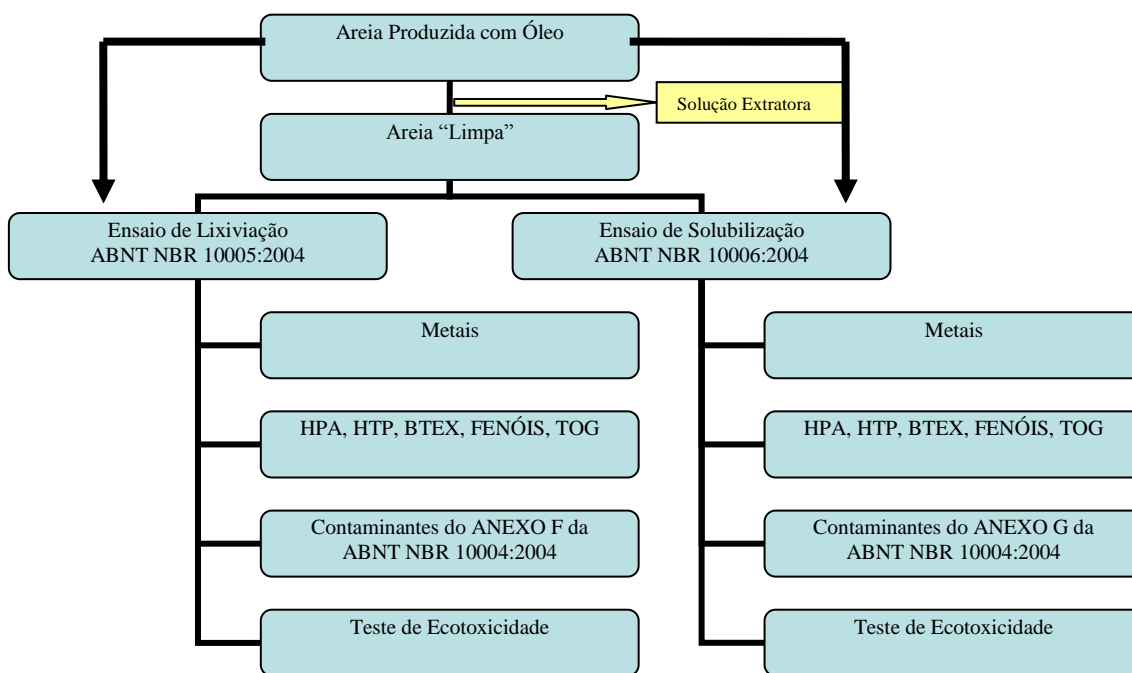


Figura 17 - Diagrama das análises a serem realizadas na areia contaminada e após a sua limpeza

Apesar de não termos conseguido realizar a análise mais criteriosa, para detectar todos os contaminantes exigidos segundo a norma da ABNT, outra análise menos criteriosa foi realizada para confirmar a eficácia da limpeza da areia para o descarte no mar.

Foram realizadas então análises por Cromatografia Gasosa com Expectometria de Massa (CG-EM) das concentrações de 37 HPA's na areia suja e nas areias limpas pelas Soluções Extratoras CA e BN, seguindo as normas EPA 8270/3510/3630. As análises foram realizadas pelo laboratório Innolab do Brasil Ltda com uma amostra de apenas 10g de areia o que tornou viável este tipo de análise menos criteriosa.

Como as análises realizadas não foram feitas com Ensaio de Lixiviação ou de Solubilização como é pedido pela NBR 10004, mas foram feitas como sedimentos do solo, para apresentar a eficácia do equipamento desenvolvido na limpeza da areia contaminada os resultados serão comparados aos valores orientadores para solo da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) para as substâncias detectadas na areia de produção.

Estão apresentados abaixo os resultados das análises de laboratório. A Tabela 9 faz uma comparação das concentrações de três compostos os quais estão presentes nos valores orientadores para solos e águas subterrâneas do CETESB, na areia contaminada e nas areias limpas pelas Soluções Extratoras CA e BN. E a Tabela 10 apresenta uma comparação entre a areia contaminada e as areias limpas pelas Soluções Extratoras CA e BN para os compostos que tiveram uma redução muito significativa.

Tabela 9 - Comparação entre o resultado das análises e os valores orientadores

Compostos	Concentração (mg/Kg)			
	Valores Orientadores	Areia Suja	Areia Limpa CA	Areia Limpa BN
Benzo(a)antraceno	0,025	1,659	0,013	0,013
Criseno	8,1	1,218	0,020	0,021
Fenantreno	3,3	14,491	0,069	0,149

Fonte: Elaboração própria

Tabela 10 - Outros compostos que tiveram redução considerável da sua concentração

Compostos	Concentração (mg/Kg)		
	Areia Suja	Areia Limpa CA	Areia Limpa BN
C2-Naftalenos	41,091	0,02	0,066
C3-Naftalenos	78,516	0,07	0,216
C4-Naftalenos	48,52	0,1	0,23
C1-Fenantrenos	44,46	0,268	0,427
C2-Fenantrenos	77,32	0,842	1,087
C3-Fenantrenos	69,44	0,427	0,523
C2-Crisenos	21,34	nd	0,146
C2-Fluorenos	20,52	nd	0,098
C3-Fluorenos	34,06	nd	0,123
C2-Pirenos	9,06	nd	nd
Total 37 HPA	514,699	2,105	3,453

nd = não detectado (< 0,003 mg/Kg)

Fonte: Elaboração própria

4) Metodologia de Campo

A Figura 18 mostra como a areia de produção se acumulava no vaso separador da plataforma P-25 (Bacia de Campos – Rio de Janeiro – RJ) quando a produção de areia era muito significativa. E que é o mesmo que acontece em outras plataformas brasileiras e provavelmente mundiais.



Figura 18 - Areia acumulada no separador

Atualmente existe um equipamento na plataforma, um sistema removedor de areia (SRA), desenvolvido pela Petrobras com o intuito de remover a areia do interior do vaso separador sem que haja a necessidade de parada no funcionamento do vaso minimizando o problema de acúmulo da areia de produção no mesmo. Nem toda a areia é retirada de dentro do vaso, pois o rendimento do equipamento depende muito das condições operacionais. Um esboço do SRA está apresentado mais abaixo na Figura 19.

Esse sistema consiste em bicos aspersores de água que ficam no interior do vaso separador e varrem a areia acumulada no fundo do vaso para canais que levam a areia de produção para um ciclone, que separa a areia de produção da água. A água retorna para os bicos aspersores e a areia é conduzida para um vaso acumulador onde fica retida em filtros confeccionados em material polimérico.

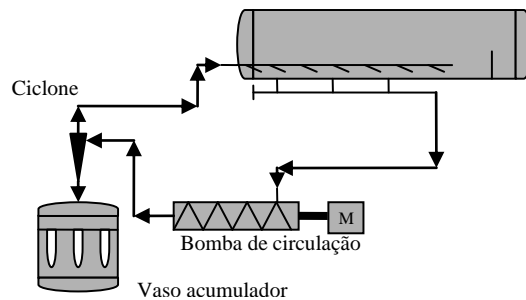


Figura 19 - Esboço do sistema removedor de areia (SRA)

O monitoramento do preenchimento dos filtros com areia é feito através da análise do diferencial de pressão antes e depois do vaso acumulador do SRA, à medida que a areia vai sendo acumulada o diferencial de pressão sobe. Quando esse diferencial atinge um determinado valor sabe-se que é a hora de trocar os filtros. Assim, quando os filtros estão cheios de areia, eles são retirados e colocados em tambores onde ficam armazenados até serem enviados para terra. É retirado através do SRA em média um tambor de 200 litros com areia contaminada a cada 60 dias, porém no início da produção da plataforma esse valor era consideravelmente muito maior. Essa areia será levada para a terra, onde será dada uma disposição final a ela, porém não há um transporte dedicado exclusivamente à areia, logo ela fica na plataforma aguardando alguma oportunidade de seguir em algum rebocador, aumentando assim os riscos de contaminação, caso haja algum acidente.

A idéia deste capítulo é apresentar um esboço que traga o equipamento testado para limpeza da areia de uma escala de laboratório para uma escala de campo, e apresentar alguns procedimentos que poderão ser tomados na sua utilização.

O equipamento para escala de campo não foi construído, pois depende do interesse dos coordenadores de produção da P-25 em testar este novo tipo de equipamento e ainda dos resultados de análise de laboratório seguindo a NBR 10004. Porém será apresentado a seguir, na Figura 20, um esboço do que pode vir a ser o equipamento de limpeza da areia para ser utilizado na plataforma. Portanto não foram testados procedimentos com este equipamento, apenas será apresentada também uma idealização do que podem vir a ser esses procedimentos. Ele possui o mesmo princípio

básico do equipamento de laboratório, que é promover agitação à areia para que a solução extratora possa penetrar entre os grãos retirando o óleo agregado aos mesmos.

Todo o esboço do equipamento e os procedimentos para sua utilização foram desenvolvidos pelo autor.

4.1) Esboço do equipamento de limpeza na plataforma

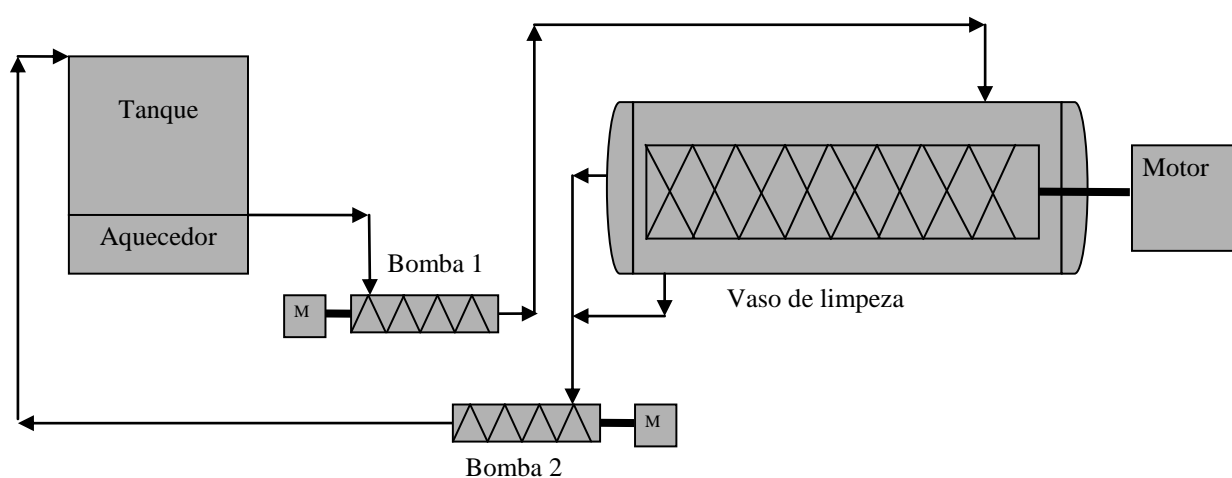


Figura 20 - Esboço do equipamento de limpeza para a plataforma de elaboração do autor

Como no equipamento de laboratório o equipamento de plataforma deve conter um vaso onde a cesta metálica preenchida com areia será colocada, chamaremos esse vaso de vaso de limpeza. Conectado à cesta deve haver um motor que promova torque à cesta para que ela gire com a areia e dê movimento à mesma.

Ligado através de tubos ao vaso de limpeza deve haver um tanque, o qual será abastecido com solução extratora ou água para que os fluidos possam circular pelo equipamento retirando assim o óleo da areia. Junto ao tanque deverá haver um aquecedor para manter a temperatura dos fluidos em aproximadamente 30 a 40 graus, que foi a temperatura utilizada em laboratório durante o processo de limpeza.

Entre o tanque e o vaso de limpeza deve haver uma bomba que possa empurrar os fluidos do tanque para o vaso de limpeza e posteriormente esvaziar o tanque

completamente e outra bomba entre o vaso de limpeza e o tanque para que possa empurrar os fluidos do vaso para o tanque e posteriormente esvaziar completamente o vaso de limpeza.

4.2) Procedimentos para o equipamento de limpeza na plataforma

A primeira coisa a se fazer é criar cestas metálicas de tamanhos proporcionais ao vaso acumulador do sistema removedor de areia, para que estas possam substituir os filtros poliméricos usados atualmente, caso isso seja possível. Assim as cestas serão retiradas do vaso acumulador, preenchidas com areia de produção contaminada, e serão diretamente introduzidas no vaso de limpeza. Reduzindo assim os custos com os filtros poliméricos que são descartados junto com a areia contaminada.

Outra idéia seria adaptar o próprio vaso de limpeza no lugar do vaso acumulador, colocando-o na vertical para que a areia que saísse do ciclone fosse se acumulando diretamente na cesta metálica. O preenchimento da cesta seria identificado pelo mesmo mecanismo do vaso acumulador. Quando a cesta estivesse cheia de areia substituiríamos o vaso de limpeza por outro, com auxílio de um mecanismo colocaríamos o vaso preenchido de areia na horizontal, e realizaríamos o procedimento de limpeza. Isso reduziria os custos com os filtros, reduziria o risco de rompimento dos filtros por conta da abrasão da areia, devido à maior resistência da cesta metálica, porém a espessura da cesta precisaria ser monitorada a cada procedimento por conta dessa abrasão. E também, acabaria com a necessidade do manuseio da areia contaminada.

Com os tamanhos das cestas metálicas especificados, é possível dimensionar o tamanho do nosso equipamento, pois caso seja muito maior que as cestas, será necessário maior quantidade de solução extratora e água para que a areia fique imersa nos fluidos durante o processo de limpeza.

Com as cestas metálicas preenchidas com areia a uma temperatura de 30°C a 40°C, devido a temperatura do vaso separador variar entre 50°C e 90°C, o que não atrapalha nosso processo já que a areia deve ter uma temperatura elevada para ajudar na retirada do óleo da areia, podemos abastecer o tanque ao lado do equipamento com uma

quantidade de solução extratora proporcional à quantidade de areia na cesta. É necessário ligar o aquecedor antes de se iniciar o processo para aquecer a solução extratora até a temperatura desejada.

Quando a temperatura alcançar o valor desejado inicia-se o processo de limpeza, ligando a bomba 1 e a bomba 2, para circular a solução extratora pela areia e ligando o motor para dar movimento a areia saturada de óleo. Circula-se então a solução extratora por uma hora. Após esse tempo retira-se toda a solução extratora do vaso de limpeza e do tanque com o auxílio das bombas, para que, agora, o tanque seja abastecido com água. Circula-se, então, água por aproximadamente 30 min ou uma hora.

Após a circulação da solução extratora e da água, elas se tornam um efluente do processo de limpeza e devem ser também de alguma forma tratadas. O ideal é que esses dois efluentes sejam encaminhados para o processo de tratamento de água oleosa da plataforma para que o óleo retirado da areia seja aproveitado e que a água possa ser descartada junto com a água de produção. Um estudo deve ser realizado para identificar a possibilidade de se realizar algum tipo de tratamento da solução extratora no qual seja separado o óleo e a solução para que a mesma seja reaproveitada no processo de limpeza.

Após a circulação da água, o processo de limpeza está acabado. Retira-se a cesta metálica com areia limpa do vaso de limpeza e joga-se a areia da cesta em outro tanque de onde misturada com água, para carrear a areia, ela seja descartada diretamente no mar, sem riscos para o meio ambiente devido à limpeza realizada anteriormente.

5) Conclusões

Este novo método de tratamento para a areia de produção pode trazer vantagens para a indústria de petróleo do ponto de vista ambiental e do ponto de vista econômico. Com o tratamento do resíduo no local onde ele é gerado diminui-se o risco ambiental com o transporte de substância tóxica, principalmente quando esse transporte é feito pelo mar. Além disso, sem a necessidade de transportar esses resíduos contaminados para realizar o tratamento em terra, acaba-se com os custos com transporte.

Através das Tabelas 8 e 9 apresentadas anteriormente é possível notar que as concentrações de contaminantes nas amostras de areia limpa estão dentro dos limites dos valores orientadores estabelecidos pela CETESB, podemos notar também como a redução dos contaminantes em relação à areia suja é considerável nas amostras de areia limpa pelas Soluções Extratoras CA e BN utilizando o novo equipamento. Podemos destacar ainda que a Solução Extratora CA tem maior eficiência que a Solução Extratora BN. Porém uma análise mais criteriosa da areia limpa é necessária para enquadrar a mesma segundo a norma que tomamos como principal do nosso estudo, a NBR 10004.

Apesar dos bons resultados que tivemos alguns passos ainda devem ser realizados para a continuação do projeto que infelizmente por falta de tempo foram possíveis de serem desenvolvidos no presente trabalho. Dentre os próximos passos podemos destacar: Realizar a coleta das amostras de areia contaminada dentro dos padrões da norma NBR 10007, para realizarmos a limpeza; Realizar análises químicas e toxicológicas da areia após sua limpeza com o novo equipamento seguindo a norma NBR 10004; Realizar o estudo das plumas de dispersão da areia para o descarte da mesma no mar; construir o equipamento desenvolvido em escala piloto para ser testado na plataforma; e por fim desenvolver uma norma de descarte dos resíduos sólidos provenientes da produção de petróleo para ser adotada nas unidades de produção brasileiras.

Através dos estudos apresentados anteriormente, pelas imagens mostradas da areia limpa e pelos resultados da análise de contaminantes em laboratório, podemos concluir que o equipamento que desenvolvemos com o objetivo de realizar a limpeza da areia de

produção saturada com óleo, a qual é produzida junto com os fluidos da formação, foi muito satisfatória para nosso objetivo de descarte dessa areia descontaminada no mar. Portanto o equipamento e o método de limpeza desenvolvido apresentaram-se como soluções viáveis para o tratamento, na própria plataforma, dos resíduos sólidos gerados durante a produção de petróleo, gerando benefícios ambientais e econômicos para a empresa que assim o fizer.

6) Bibliografia

ALO, Cristiano Pamphili. Controle e Tratamento dos Efluentes Oriundos das Atividades de Perfuração e Completação e Poços: Programa Formação Petrobras, Curso de Química de Petróleo, 2006.

Environmental Management in Oil and Gas Exploration and Production: Joint E&P Forum/UNEP Technical Publication. Disponível em:

<http://www.ogp.org.uk/pubs/254.pdf>. Acessado em: 20 jan. 2010, 11:25:00

GABARDO, I. T., Carvalho, M. F. B., Umbuzeiro, G. A. Tópico: Química Ambiental: Programa Formação Petrobras, Curso de Química de Petróleo, 2006.

OLIVEIRA, Cristiane Rossi. Avaliação da biodegradação de Pireno pela microbiota nativa em sedimento do Manguezal do Itacorubi, Florianópolis, SC: Dissertação, 2006.

Disponível em: <http://www.tede.ufsc.br/teses/PQMC0278-D.pdf>. Acessado em: 15 jan. 2010, 12:10:00

SÁ, Carlos Henrique Marques. Gerenciamento Ambiental de Efluentes de Poços: Programa Formação Petrobras, Curso de Química de Petróleo, 2006.

VEIGA, Letícia Falcão. Aspectos Ecotoxicológicos para Controle e Tratamento dos Efluentes Oriundos das Atividades de Perfuração e Completação de Poços: Programa Formação Petrobras, Curso de Química de Petróleo, 2006.

<http://www.mma.gov.br/conama/>

<http://www.planalto.gov.br>,

<http://www.ospar.org>

<http://www.ogp.org.uk/>

<http://www.epa.gov/>

<http://www.ec.gc.ca/>

<http://www.cyclotech.com>

http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf

ANEXO A

Resumo ABNT NBR 10004:2004

Segundo a NBR 10004/2004 – Resíduos sólidos - Classificação: A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

Para que um resíduo seja classificado como inerte ele não pode possuir as seguintes características:

A) Ele não pode apresentar periculosidade: Característica apresentada por um resíduo que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices, e riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

B) Ele não pode apresentar inflamabilidade: Um resíduo sólido é caracterizado como inflamável (código de identificação D001), se uma amostra representativa dele, obtida conforme a ABNT NBR 10007, apresentar qualquer uma das seguintes propriedades:

1) Ser líquida e ter ponto de fulgor inferior a 60°C, determinado conforme ABNT NBR 14598 ou equivalente, excetuando-se as soluções aquosas com menos de 24% de álcool em volume;

2) Não ser líquida e ser capaz de, sob condições de temperatura e pressão de 25°C e 0,1 MPa (1 atm), produzir fogo por fricção, absorção de umidade ou por alterações químicas espontâneas e, quando inflamada, queimar vigorosa e persistentemente, dificultando a extinção do fogo;

3) Ser um oxidante definido como substância que pode liberar oxigênio e, como resultado, estimular a combustão e aumentar a intensidade do fogo em outro material;

4) ser um gás comprimido inflamável, conforme a Legislação Federal sobre transporte de produtos perigosos (Portaria nº 204/1997 do Ministério dos Transportes).

C) Ele não pode apresentar corrosividade: Um resíduo é caracterizado como corrosivo (código de identificação D002) se uma amostra representativa dele, obtida segundo a ABNT NBR 10007, apresentar uma das seguintes propriedades:

1) Ser aquosa e apresentar pH inferior ou igual a 2, ou, superior ou igual a 12,5, ou sua mistura com água, na proporção de 1:1 em peso, produzir uma solução que apresente pH inferior a 2 ou superior ou igual a 12,5;

2) Ser líquida ou, quando misturada em peso equivalente de água, produzir um líquido e corroer o aço (COPANT 1020) a uma razão maior que 6,35 mm ao ano, a uma temperatura de 55°C, de acordo com USEPA SW 846 ou equivalente.

D) Ele não pode apresentar reatividade: Um resíduo é caracterizado como reativo (código de identificação D003) se uma amostra representativa dele, obtida segundo a ABNT NBR 10007, apresentar uma das seguintes propriedades:

1) Ser normalmente instável e reagir de forma violenta e imediata, sem detonar;

2) Reagir violentamente com a água;

3) Formar misturas potencialmente explosivas com a água;

4) Gerar gases, vapores e fumos tóxicos em quantidades suficientes para provocar danos à saúde pública ou ao meio ambiente, quando misturados com a água;

5) Possuir em sua constituição os íons CN^- ou S^{2-} em concentrações que ultrapassem os limites de 250 mg de HCN liberável por quilograma de resíduo ou 500 mg de H_2S liberável por quilograma de resíduo, de acordo com ensaio estabelecido no USEPA - SW 846;

6) Ser capaz de produzir reação explosiva ou detonante sob a ação de forte estímulo, ação catalítica ou temperatura em ambientes confinados;

7) Ser capaz de produzir, prontamente, reação ou decomposição detonante ou explosiva a 25°C e 0,1 MPa (1 atm);

8) Ser explosivo, definido como uma substância fabricada para produzir um resultado prático, através de explosão ou efeito pirotécnico, esteja ou não esta substância contida em dispositivo preparado para este fim.

E) Ele não pode apresentar toxicidade: Um resíduo é caracterizado como tóxico se uma amostra representativa dele, obtida segundo a ABNT NBR 10007, apresentar uma das seguintes propriedades:

1) Quando o extrato obtido desta amostra, segundo a ABNT NBR 10005, contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos valores constantes no anexo F. Neste caso, o resíduo deve ser caracterizado como tóxico com base no ensaio de lixiviação, com código de identificação constante no anexo F;

2) Possuir uma ou mais substâncias constantes no anexo C e apresentar toxicidade. Para avaliação dessa toxicidade, devem ser considerados os seguintes fatores:

- natureza da toxicidade apresentada pelo resíduo;
- concentração do constituinte no resíduo;
- potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para migrar do resíduo para o ambiente, sob condições impróprias de manuseio;
- persistência do constituinte ou qualquer produto tóxico de sua degradação;
- potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para degradar-se em constituintes não perigosos, considerando a velocidade em que ocorre a degradação;

- extensão em que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, é capaz de bioacumulação nos ecossistemas;
- efeito nocivo pela presença de agente teratogênico, mutagênico, carcinogênico ou ecotóxico, associados a substâncias isoladamente ou decorrente do sinergismo entre as substâncias constituintes do resíduo;

3) Ser constituída por restos de embalagens contaminadas com substâncias constantes nos anexos D ou E;

4) Resultar de derramamentos ou de produtos fora de especificação ou do prazo de validade que contenham quaisquer substâncias constantes nos anexos D ou E;

5) Ser comprovadamente letal ao homem;

6) Possuir substância em concentração comprovadamente letal ao homem ou estudos do resíduo que demonstrem uma DL50 oral para ratos menor que 50 mg/kg ou CL50 inalação para ratos menor que 2 mg/L ou uma DL50 dérmica para coelhos menor que 200 mg/kg.

F) Ele não pode apresentar patogenicidade: Um resíduo é caracterizado como patogênico (código de identificação D004) se uma amostra representativa dele, obtida segundo a ABNT NBR 10007, contiver ou se houver suspeita de conter, microorganismos patogênicos, proteínas virais, ácido desoxiribonucléico (ADN) ou ácido ribonucléico (ARN) recombinantes, organismos geneticamente modificados, plasmídios, cloroplastos, mitocôndrias ou toxinas capazes de produzir doenças em homens, animais ou vegetais.

G) Ele também não pode estar constando nos anexos A ou B da NBR 10004.

H) Ele não pode ter propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

CONCLUSÃO

Resíduos Classe II B – Inertes são quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G. E ainda não apresentam inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e nem patogenicidade. Além de não constarem nos anexos A, B, C, D, E.

ANEXO F: NBR 10004:2004

Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação

Parâmetro	Código de identificação	Limite máximo no lixiviado mg/L	CAS - <i>Chemical Abstrat Substance</i>
Inorgânicos			
Arsênio	D005	1,0	7440-38-2
Bário	D006	70,0	7440-39-3
Cádmio	D007	0,5	7440-43-9
Chumbo	D008	1,0	7439-92-1
Cromo total	D009	5,0	7440-47-3
Fluoreto	D010	150,0 **)	
Mercúrio	D011	0,1	7439-97-6
Prata	D012	5,0*)	7440-22-4
Selênio	D013	1,0	7782-49-2
Pesticidas			
Aldrin + dieldrin	D014	0,003 **)	309-00-2; 60-57-1
Clordano (todos os isômeros)	D015	0,02	57-74-9
DDT (p, p' DDT+ p, p' DDD + p, p' DDE)	D016	0,2	50-29-3
2,4-D	D026	3,0	94-75-7
Endrin	D018	0,06	72-20-8
Heptacloro e seus epóxidos	D019	0,003	76-44-8
Lindano	D022	0,2	58-89-9
Metoxicloro	D023	2,0	72-43-5
Pentaclorofenol	D024	0,9	87-86-5
Toxafeno	D025	0,5*)	8001-35-2
2,4,5-T	D027	0,2 **)	93-76-5
2,4,5-TP	D028	1,0*)	93-72-1
Outros orgânicos			
Benzeno	D030	0,5*)	71-43-2
Benzo(a) pireno	D031	0,07	50-32-8

Parâmetro	Código de identificação	Limite máximo no lixiviado mg/L	CAS - <i>Chemical Abstract Substance</i>
Outros orgânicos			
Cloreto de vinila	D032	0,5	75-01-4
Clorobenzeno	D033	100 ^{*)}	108-90-70
Clorofórmio	D034	6,0 ^{*)}	67-66-3
Cresol total ^{***)}	D035	200,0 ^{*)}	
o-Cresol	D036	200,0 ^{*)}	95-48-7
m-Cresol	D037	200,0 ^{*)}	108-39-4
p-Cresol	D038	200,0 ^{*)}	106-44-5
1,4-Diclorobenzeno	D039	7,5 ^{*)}	106-46-7
1,2-Dicloroetano	D040	1,0	107-06-2
1,1-Dicloroetileno	D041	3,0	75-35-4
2,4-Dinitrotolueno	D042	0,13 ^{*)}	121-14-2
Hexaclorobenzeno	D021	0,1	118-74-1
Hexaclorobutadieno	D043	0,5 ^{*)}	87-68-3
Hexacloroetano	D044	3,0 ^{*)}	67-72-1
Metiletilcetona	D045	200,0 ^{*)}	78-93-3
Nitrobenzeno	D046	2,0 ^{*)}	98-95-3
Piridina	D047	5,0 ^{*)}	110-86-1
Tetracloroeto de carbono	D048	0,2	56-23-5
Tetracloroetileno	D049	4,0	127-18-4
Tricloroetileno	D050	7,0	79-01-6
2,4,5-Triclorofenol	D051	400,0 ^{*)}	95-95-4
2,4,6-Triclorofenol	D052	20,0	88-06-2
<p>^{*)} Parâmetros e limites máximos no lixiviado extraídos da <i>USEPA - Environmental Protection Agency 40 CFR - Part 261 - 24 - "Toxicity Characteristics"</i>.</p> <p>^{**)} Parâmetro e limite máximo no lixiviado mantido, extraído da versão anterior da ABNT NBR 10004:1987.</p> <p>^{***)} O parâmetro Cresol total somente deve ser utilizado nos casos em que não for possível identificar separadamente cada um dos isômeros</p> <p>NOTA Os demais poluentes e limites máximos no lixiviado deste anexo foram baseados na Portaria nº 1469/2000 do MS, multiplicados pelo fator 100.</p>			

Fonte: NBR 10004 – Resíduos sólidos - Classificação

ANEXO G: NBR 10004:2004**Padrões para o ensaio de solubilização**

Parâmetro	Limite máximo no extrato mg/L
Aldrin e dieldrin	$3,0 \times 10^{-5}$
Alumínio	0,2
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Cianeto	0,07
Clordano (todos os isômeros)	$2,0 \times 10^{-4}$
Cloreto	250,0
Cobre	2,0
Cromo total	0,05
2,4-D	0,03
DDT (todos os isômeros)	$2,0 \times 10^{-3}$
Endrin	$6,0 \times 10^{-4}$
Fenóis totais	0,01
Ferro	0,3
Fluoreto	1,5
Heptacloro e seu epóxido	$3,0 \times 10^{-5}$
Hexaclorobenzeno	$1,0 \times 10^{-3}$
Lindano (γ -BHC)	$2,0 \times 10^{-3}$
Manganês	0,1
Mercúrio	0,001
Metoxicloro	0,02

Parâmetro	Limite máximo no extrato mg/L
Nitrato (expresso em N)	10,0
Prata	0,05
Selênio	0,01
Sódio	200,0
Sulfato (expresso em SO ₄)	250,0
Surfactantes	0,5
Toxafeno	5,0 x 10 ⁻³
2,4,5-T	2,0 x 10 ⁻³
2,4,5-TP	0,03
Zinco	5,0

Fonte: NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação

ANEXO B

Está apresentada abaixo a versão original da Offshore Waste Treatment Guidelines, section 2.9 Produced Sand:

“Produced sand originates from geological formations and is separated from formation fluids during oil and gas production. It may also contain scale particles that are generated during the processing of those fluids. Operators of offshore production installations should monitor and report to the Chief Conservation Officer the volume of produced sand which is being recovered during production operations. Approval will be required to discharge produced sand. Whether or not approval is granted will depend on the concentration of oil in the produced sand and its aromatic content. In all cases, the sand should be treated to reduce oil concentrations to the lowest level practicable.”