

AVALIAÇÃO DE SORVENTES NATURAIS PARA REMEDIAÇÃO DE PETRÓLEO DERRAMADO EM ÁGUAS MARINHAS COSTEIRAS: O ESTADO DA ARTE E UM ESTUDO DE CASO APLICADO

Célia Karina Maia Cardoso¹
Rebeca da Paixão Gomes Cardoso¹
Ícaro Thiago Andrade Moreira¹

RESUMO

A utilização do petróleo traz inúmeros benefícios à sociedade, porém sua produção, transporte e armazenamento podem ocasionar diversos impactos ao meio ambiente. Atualmente alguns métodos são aplicados na tentativa de solucionar ou amenizar os impactos gerados por este contaminante. Entretanto o uso destas técnicas pode ser nocivo ao meio ambiente. Este artigo traz como objetivo, sintetizar o uso de técnicas remediadoras ressaltando a utilização de sorventes através de um estado da arte. Destaca-se ainda, a avaliação e análise da fibra de coco e capilar como um artifício alternativo de limpeza das águas costeiras contaminadas pelo óleo.

Palavras-chaves: Petróleo; Remediação; Hidrocarbonetos; Impactos; Fibra de coco; Fibra capilar; Sorventes; Limpeza.

ABSTRACT

Use make numerous brings oil benefits of society, however their production, transport and storage several can cause impacts on the environment. Some methods are currently applied in attempt to solve soften or in Impacts generated this contaminant. However, the use of these techniques can be harmful to the environment. Brings this article how objective, synthesize the use of remedial techniques emphasizing the use of sorbents to hum through state of the art. Highlights still if the evaluation and analysis of coconut fiber and capillary how hum alternative device cleanup of contaminated coastal waters hair oil.

Keywords: Oil; Remediation; Hydrocarbons; Impacts; Coconut fiber; Hair fiber; Sorbents; Cleaning.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma substância de extrema importância econômica, sobretudo pela sua utilidade como matéria prima de diversos produtos comercializados até a produção da energia. Entretanto, sua exploração, transporte, distribuição e armazenamento geram recorrentes derramamentos e/ou vazamentos do óleo e de seus derivados no próprio local e geralmente ameaçam a fauna e a flora dos ecossistemas costeiros como praias, recifes de corais, costões rochosos e manguezais (ANNUNCIADO et al., 2005; EPA, 1999; IPIECA, 1994; ITOPIF, 2015).

Os números destes incidentes foram reduzidos com o passar dos anos, devido à

¹Graduanda em Engenharia Química da Universidade Salvador – UNIFACS, BolsistaFAPESB. E-mail: celiamaia.eng@gmail.com

¹ Graduada em Engenharia Química da Universidade Salvador – UNIFACS. E-mail: bek.cardoso53@gmail.com

¹Doutor e Professor adjunto da Universidade Salvador – UNIFACS. E-mail: icaro.moreira@unifacs.br

pressão dos órgãos ambientais sobre os setores das indústrias petroleiras para tomarem medida de prevenção a estes acidentes. Todavia, os derramamentos ainda continuam a gerar impactos e torna-se importante direcionar investimentos em métodos de remediação destes contaminantes dispersos nas águas costeiras (IPIECA, 1994; LOPES, 2007; ITOPIF, 2015).

Em um possível derrame de petróleo, devem ser tomadas medidas cabíveis de acordo com o ambiente impactado e das propriedades do óleo nesta região uma vez que a limpeza desta substância, se realizada de maneira indevida, pode desencadear problemas ainda maiores para o ambiente impactado. As respostas ao derramamento devem procurar minimizar a gravidade do dano ambiental recuperando o ecossistema afetado levando em consideração os custos dos processos a serem empregados (CANTAGALLO et al., 2007; IPIECA, 1994; LOPES, 2007).

Atualmente existem métodos desenvolvidos de remediação de óleo como remoção manual, barreiras e *skimmers*, remoção mecânica, jateamento com água, materiais adsorventes, dispersantes químicos, queima *in situ*, biorremediação, e limpeza natural. Todos estes mecanismos só devem ser postos em prática a partir de uma avaliação apropriada do tamanho do derramamento, geografia e clima locais (FERRÃO, 2005; IPIECA, 1994; LOPES, 2007; MOREIRA, 2014).

Segundo Annunciado (2005), a utilização de sorventes naturais é uma das técnicas de remediação bastante utilizadas. Geralmente são constituídas por fibras vegetais que possuem fonte renovável e alta capacidade de adsorver o óleo de forma eficiente.

Neste artigo busca-se revisar o tema “derramamento de petróleo” em águas marinhas, abordando as principais tecnologias de contenção e remoção, dando ênfase aos sorventes naturais como ferramentas eficientes na remediação de ecossistemas costeiros.

2 METODOLOGIA

Este artigo foi elaborado através de um estudo exploratório, utilizando levantamentos de dados bibliográficos provenientes de base de dados nacionais e internacionais. Foram explorados dissertações, teses, *sites* e artigos científicos nacionais e internacionais com o intuito de desenvolver um Estado da Arte dos subtemas propostos.

Foram realizados também experimentos no Laboratório de Petróleo e Gás (LAPEG), do Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação (IBTR) e no NEA/IGEO (UFBA) para produção de um estudo de caso. As fibras de coco e capilar foram analisadas quanto à

eficiência de adsorção de óleo cru, mais precisamente o da Bacia do Recôncavo e de Campos. Tal experimento ocorreu através da preparação das amostras (fibra de coco e capilar), simulação de um derramamento e remoção do petróleo da água a partir dos adsorventes produzidos. Logo após houve a pesagem dos adsorventes verificando, assim, o teor de eficiência da remoção do óleo derramado, apesar dos dados não revelarem exatidão.

3 ESTADO DA ARTE

3.1 Petróleo: Composição química, tipos e usos

O petróleo é uma substância oleosa e apresenta um cheiro característico, além de ser inflamável e, em geral, menos denso que a água. É formado por substâncias químicas diversas, desde metano ao asfalto. Acredita-se que tenha origem orgânica e pode ser encontrado em rochas sedimentares no estado líquido (óleo cru), ou gás (UNICAMP, 2015).

Esta substância geralmente é formada por misturas complexas de hidrocarbonetos e compostos heteroatômicos. Esta fração é constituída por derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados conhecidos como compostos NSO (resinas e asfaltenos), contendo também traços de vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio. Os hidrocarbonetos podem ser classificados mediante sua estrutura molecular subdividindo-os em aromáticos e saturados. O comportamento do petróleo na natureza varia de acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante na cadeia. (LANZILLOTTA, 2008; PETERS et al., 2005; PETROBRAS, 1984; OLIVEIRA, 2004; REYES et al., 2014; WANG et al., 2013).

Os hidrocarbonetos saturados (alcanos ou parafínicos) são aqueles formados apenas por ligações simples. Já as cadeias dos hidrocarbonetos aromáticos são constituídas por ligações simples e duplas alternadas estruturadas em anéis com seis átomos de carbono, denominados benzenos. Quando os núcleos benzênicos se agrupam, formam outros compostos de hidrocarbonetos polinucleares ou também denominados poliaromáticos. Esta classe apresenta estabilidade e uma relativa insolubilidade em água (LANZILLOTTA, 2008; PETROBRAS, 1984).

A toxicidade dos hidrocarbonetos aromáticos aumenta com o crescente número de anéis aromáticos. Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) possuem dois ou mais anéis, e podem ser formados a partir das fontes pirolíticas e petrogênicas. Os principais

produtos da combustão incompleta de materiais orgânicos, como exaustão de motores a diesel ou gasolina, bem como a queima de carvão, óleos e cigarros, originam os HPAs de origem pirolítica. Eles são formados pela “quebra” da matéria orgânica em moléculas menores na pirólise, possuindo quatro ou mais anéis aromáticos e baixo grau de alquilação. HPAs de origem petrogênica provêm a partir de atividades petroquímicas, como processo de refino de petróleo e derramamentos de seus produtos e derivados no ambiente, entre outros. Esses hidrocarbonetos possuem dois ou três anéis aromáticos e um alto grau de alquilação (ALMEIDA, 2014; LANZILLOTTA, 2008; MEIRE, et al., 2007; QUEIROZ, 2011).

Os HPAs são considerados os principais poluentes orgânicos em estudos ambientais. Eles podem representar uma ameaça à saúde de toda a população, pois são causadores de ações mutagênicas e tumorais. Diante dessas propriedades, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são inseridos na maioria de programas de monitoramentos ambientais e saúde humana (MEIRE, et al., 2007; NETTO et al., 2000; PEREIRA NETTO, 2000; ALMEIDA, 2014).

A mistura e composição de hidrocarbonetos permite classificar os petróleos através da existência de °API, sobretudo os valores variam para cada órgão, evidenciados na Tabela 1 (SOUSA JUNIOR, 2009). São considerados leves quando o °API for elevado (maior que 30), e normalmente são formados basicamente por hidrocarbonetos alcanos. Quando o óleo contém em sua estrutura, além dos alcanos, uma quantidade de hidrocarbonetos aromáticos variando de 25 a 30%, este óleo é considerado mediano, tendo um °API relativamente menor do que o leve (de 22 a 30). O petróleo é chamado de pesado quando contém um °API baixo (< 22) e o seu arranjo é formado basicamente por hidrocarbonetos aromáticos (BARRAGAN, 2012; SOUSA JUNIOR, 2009; MOREIRA, 2006).

Figura 1 - Classificação dos tipos de óleos em órgãos distintos

Órgão	°API (grau API)			
	Óleo Leve	Óleo Médio	Óleo Pesado	Óleo Ultrapesado
<i>Alberta Government/Canadá</i>	≥ 34	25 - 34	10 - 25	≤ 10
<i>U.S. Department of Energy</i>	≥ 35,1	25 - 35,1	10 - 25	≤ 10
OPEP	≥ 32	26 - 32	10,5 - 26	≤ 10,5
<i>Petrobras offshore</i>	≥ 32	19 - 32	14 - 19	≤ 14
<i>Petrobras onshore</i>	≥ 32	18 - 32	13 - 18	≤ 13
ANP/Brasil	≥ 31,1	22,3 - 31,1	12 - 22,3	≤ 12

FONTE: Sousa Júnior, 2009

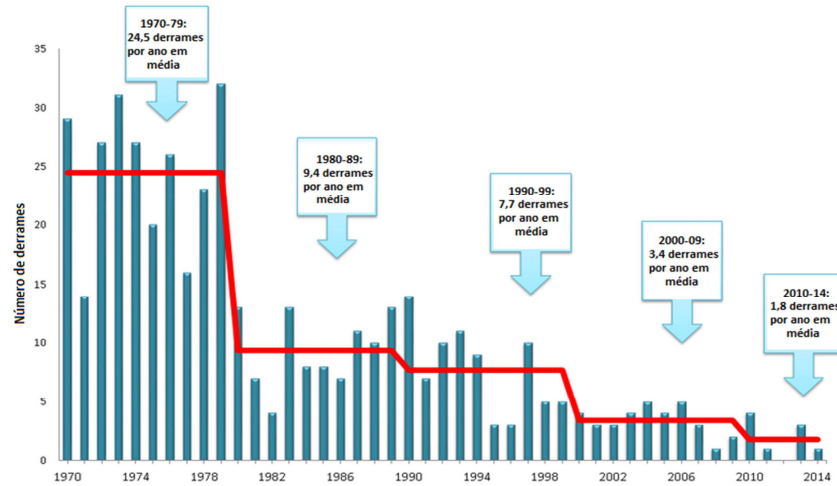
Atualmente o Brasil é responsável por uma grande parcela da exploração petroquímica. Este fato atribui-se a existência de petróleo nas diferentes bacias sedimentares localizadas no país. Dentre elas se encontram as Bacias de Solimões e do Recôncavo, com a existência, em geral, de um óleo considerado leve. As Bacias de Potiguar e Sergipe-Alagoas, também se destacam pela sua importância. O petróleo destas localidades é classificado como médio. Uma grande porcentagem deste óleo no Brasil situa-se na bacia de Campos e tem a classificação de médio para pesado (BARRAGAN, 2012; MOREIRA, 2006; PETROBRAS, 2015).

O petróleo é uma matéria-prima extremamente rica e diversificada em escala mundial. Atualmente é utilizada como principal fonte energética, dando ênfase na produção de óleo diesel, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP) etc., podendo abranger, em ótica industrial, a fabricação de medicamentos, polímeros plásticos, ou na produção de parafinas e asfaltos. Desta forma, entende-se a grande importância econômica deste óleo no país (MACHADO, 2013).

3.2 Derramamento de petróleo em áreas costeiras

A produção do petróleo *onshore* e *offshore* demanda um grande cuidado, uma vez que pode se tornar agressiva aos recursos naturais e as comunidades ecológicas. Entre outras possibilidades de ocorrerem um derramamento de óleo, destacam-se: acidentes com navios petroleiros, explosões de poços, acidentes nas plataformas, embarcações despreparadas, limpezas de tanques de embarcação, transporte ou armazenamento de petróleo e seus derivados. Segundo a ITOPF- *International Tanker Owners Pollution Federation* (2014), quase 10.000 incidentes já foram constatados de 1970 a 2014, a maioria considerada como pequeno derramamento (menor que 7000 toneladas). A Figura 2 ressalva alguns desses números neste período. Em 2014, o valor de óleo perdido para o ambiente foi de 4000 toneladas.

Figura 2 - Número de grandes derramamentos (maiores de 700 toneladas) no período de 1970 a 2014



Fonte: ITOPF, 2015 (adaptada)

O controle maior sobre os recorrentes derramamentos de petróleo atribui-se a preocupação mais acentuada das empresas petrolíferas bem como da sociedade voltada ao meio ambiente e seus recursos. Um maior conhecimento sobre as técnicas da exploração, transporte e armazenamento desse óleo, tem sido buscado. Entretanto, a média de vazamentos por ano ainda é grande, o que requer uma busca contínua por métodos de aprimoramentos de técnicas remediadoras para uma minimização dos impactos causados nos ecossistemas costeiros (CANTAGALLO et al., 2007; CALDAS, 2011; IFELEBUEGU et al., 2015; MOREIRA, 2011).

Após um eventual incidente, as composições do petróleo, ao entrar em contato com a água do mar, podem ser imediatamente alteradas por processos como espalhamento, evaporação, emulsificação, dissolução, oxidação, sedimentação e biodegradação, chamados de intemperismos (ITOPF, 2015; PALADINO, 2000; REYES et al., 2014). A partir deste processo natural, uma parte deste óleo situa-se na superfície da água enquanto partículas mais densas afundam.

Os processos intempéricos ocorrem de forma integrada ao longo de um tempo, que varia de dias (evaporação dos leves) a anos (biodegradação dos recalcitrantes), mas com velocidades variadas, entretanto todos eles influenciarão de forma significativa nas características do óleo (SOUZA et al., 2005; WANG, 2010; REYES et al., 2014).

Desde que o primeiro acidente foi registrado em meados de 1970, os vazamentos de petróleo em regiões brasileiras se tornaram constantes (ITOPF, 2015). Estes incidentes são capazes de ocasionar grandes danos ambientais por décadas, não somente em ambiente marinho, mas também em regiões costeiras. Uma vez que o óleo for derramado no oceano, uma fração do mesmo irá ser disperso (correntes marinhas e agregação com material particulado em suspensão) e evaporado (foto-oxidação), reduzindo-o a uma camada mais fina deste petróleo. A mancha de petróleo pode impedir a passagem da luz prejudicando o processo de fotossíntese realizado pelas algas marinhas e consequentemente afetando toda a cadeia trófica relacionada a esses produtores (MOREIRA, 2014; SILVA, 2001).

Segundo Aguilera e colaboradores (2010), o petróleo possui características químicas que podem afetar de maneira aguda ou crônica toda cadeia alimentar em um ecossistema. Este fato é explicado devido a capacidade de bioacumulação de poluentes presentes nos compostos deste óleo, sobretudo por contaminar sucessivamente os diferentes níveis tróficos no ambiente marinho (biomagnificação). Desta forma, os hidrocarbonetos presentes podem intoxicar a comunidade marinha instantaneamente (processo agudo). Esses impactos ambientais do derramamento de petróleo podem comprometer a indústria da pesca afetando, consequentemente, a economia, bem como a ruptura da indústria turística, como ocorrida no leste da Tailândia em 2013 (ITOPF, 2015; MOREIRA, 2014; PALADINO, 2000).

A costa brasileira é constituída por áreas de transição ecológica bastante dinâmica, além de possuírem uma grande diversidade de ecossistemas costeiros, eles estão interligados e interagem entre si, através de transferência de energia, nutrientes, migração de espécies e através do ciclo reprodutivo. Os ecossistemas costeiros brasileiros são os manguezais, marismas, praias, costões rochosos, planícies de marés e recifes de coral. As regiões costeiras são bastante vulneráveis a desastres ambientais, pois nela encontra-se navios, terminais e operações de carga e descarga sujeitando esta localidade a possíveis derramamentos de petróleo. Diversos fatores influenciam no grau de impacto em ecossistemas costeiros, como o tipo e quantidade de petróleo, amplitude das marés, época do ano, grau de hidrodinamismo, tipos de sedimentos costeiros e características biológicas dos ecossistemas afetados (CETESB, 2015; MOREIRA, 2014; SILVA, 2014; SZEWEZYK, 2006).

3.3 Tecnologias de remediação aplicáveis em áreas costeiras impactadas

Com a finalidade de minimizar os impactos nos ecossistemas costeiros ocasionado pelo derramamento de petróleo, surgiram diversas tecnologias de remediação. O tipo de derramamento, o óleo e a área afetada devem ser analisados, uma vez que uma escolha indevida pode prejudicar ainda mais o ecossistema afetado pelo petróleo. Por esta razão, há critérios que devem ser considerados na escolha da melhor técnica a ser utilizada (CANTAGALLO et al., 2007).

Preferencialmente, opta-se por técnicas remediadoras que tornam o ambiente menos poluído a nível macroscópico em um curto espaço de tempo. Entretanto, do ponto de vista ecológico, os mecanismos de limpeza imediata nem sempre apresentam grande eficácia. Uma técnica dita “rápida” pode ocasionar transtornos ainda maiores do que acarretaria o próprio óleo cru derramado. Desta forma, poderia exigir um tempo ainda maior para a regeneração do ambiente impactado. Atrelado a técnica escolhida, são necessários procedimentos que possibilitem a remoção do contaminante com mínimos impactos ao ecossistema atingido (API, 2015; ITOF, 2015; LOPES et al., 2007).

A necessidade da análise e o conhecimento das propriedades e características do petróleo são imprescindíveis na remoção deste contaminante oriundo de um derramamento. Deve ser estudada a densidade relativa ($^{\circ}$ API), tenacidade, viscosidade, ponto de fulgor, solubilidade e tensão superficial, bem como análises químicas e laboratoriais das concentrações de HPA no ambiente. Assim o melhor conhecimento das características deste óleo, asseguraria melhores resultados na limpeza, e poderia evitar possíveis danos não só à comunidade marinha, mas também para a equipe de combate responsável pela retirada deste composto, adequando um melhor procedimento de limpeza para cada derramamento em questão (LOPES, et al., 2007; TEBAU, 1995).

A percepção do ambiente o qual foi atingido, também detém uma grande importância para determinação do melhor método concebível para a remediação. Opta-se, preferencialmente, pela limpeza de áreas costeiras mais visitadas. Neste contexto, destacam-se as praias, responsáveis por despertarem bastante interesse pela mídia. A fragilidade das espécies constituintes no ambiente, em sua maioria, é analisada em último plano (LOPES et al., 2007; CANTAGALLO et al., 2007).

As técnicas remediadoras, de alguma forma, proporcionam danos ambientais. Logo, o custo-benefício é um fator imprescindível na determinação do melhor método de remediação aplicados nos derramamentos. Escolhe-se o menos agressivo ambientalmente e ao mesmo tempo em que apresente um maior benefício social e financeiro (LOPES et al., 2007).

Atualmente, os métodos usualmente utilizados na limpeza envolvem a remoção manual, barreiras e *skimmers*, remoção mecânica, jateamento com água, materiais adsorventes, dispersantes químicos, queima *in situ*, biorremediação, e limpeza natural, entretanto, existem outras formas pouco utilizadas (LOPES et al., 2007; FERRÃO, 2005).

Em um possível derramamento no oceano, o movimento das ondas, marés e correntes marítimas favorecerão para o processo de limpeza natural deste óleo. O intemperismo contribuirá de maneira significativa nos primeiros momentos do incidente, a partir da remoção natural de uma parcela deste contaminante. Esta limpeza poderá variar, sobretudo por inúmeros fatores, tais como: a particularidade do óleo, volume, ambiente e clima. Estes são exemplos que poderão beneficiar ou prejudicar a biodegradação, volatilização, solubilização, foto-oxidação e dispersão do óleo. Entretanto, a recuperação do ambiente sem a intervenção direta de outras técnicas auxiliares a esta limpeza, poderia exigir um vasto espaço de tempo e conseqüentemente ocasionar efeitos maiores no meio. A favor disto, aliada a esta remoção natural, utiliza-se outras técnicas que seriam mais “ágeis” em possíveis derramamentos (LOPES et al., 2007; REYES et al., 2014).

A remoção manual é um método que tem uma das principais prioridades na remediação de espaços menos disponíveis, como costões rochosos, e áreas mais sensíveis, não resistentes a conseqüentes efeitos oriundos de mecanismos mais rigorosos. Esta técnica utiliza materiais como rodos, pás, latas, baldes, carrinhos de mão, tambores etc. na retirada do óleo derramado e requer dos trabalhadores a utilização de Equipamentos de Proteção Individual (EPI) específicos. Consiste em um método trabalhoso e requer mais tempo, entretanto é a escolha mais apropriada, pois causa poucos danos ao meio ambiente (LOPES, et al., 2007; FERRÃO, 2005; CETESB, 2015).

As barreiras e *skimmers* (Figura 3) intencionam conter o óleo derramado, e por sua vez, concentrar a mancha em locais mais propícios para sua remoção. Este método está entre os principais na etapa inicial da remediação de áreas costeiras impactadas, tornando-o indispensável na redução das contaminações de outras áreas (LOPES et al., 2007; CETESB, 2015).

Junto às barreiras, são utilizados equipamentos, como “*skimmers*”, barcas recolhedoras, cordas oleofílicas entre outros, com intuito de remover o poluente. Diante da diversidade de barreiras e recolhedores, a escolha mais apropriada é feita através do conhecimento do local, características do óleo derramado e rapidez na remoção (LOPES et al., 2007; FERRÃO, 2005).

Figura 3 - Barreiras apropriadas para recolhimento de óleos em lâminas tênues de aspecto iridescente a prateado



Fonte: CETESB, 2015

O jateamento com água (hidrojateamento) é a técnica mais utilizada no Brasil atualmente, pois se trata de um método bastante eficaz, principalmente na remoção do óleo em ambientes costeiros formados por rochas e ainda em armações (como píeres, colunas de portos, enrocamentos, etc.). Este artifício pode ser realizado no mar, bem como na terra, em diferentes temperaturas, com água doce ou salgada, agregados ou não a substâncias como surfactantes e dispersantes, conforme o grau do impacto causado. A remoção deste óleo pelo método de hidrojateamento é realizada a diferentes pressões compreendidas em menos de quinhentos a mais de dez mil PSI e por isso é capaz de limpar, de modo eficiente óleos com alto grau de densidade e viscosidade. Contudo, a aplicabilidade deste método de limpeza na área impactada pode se tornar um agravante para a biota habitante, uma vez que este artifício ocasiona a remoção mecânica delas, comprometendo a sobrevivência das espécies mais sensíveis e àquelas mais resistentes pertencentes ao meio. Muitos anos são necessários para que o equilíbrio ecológico se restabeleça. (LOPES et al., 2007; MILANELLI, 1994).

A remoção mecânica consiste na utilização de equipamentos pesados de grande porte para reforçar limpeza do ambiente impactado. Esta técnica, aliada a contenção, é considerada

como as primeiras etapas para limpeza das áreas afetadas pelo derramamento de óleo. A remoção do óleo na zona entre marés pode promover prejuízos à comunidade biológica, uma vez que a limpeza é realizada juntamente com a areia (LOPES et al., 2007).

Em dezembro de 2011, o derramamento ocorrido em Brittany, França, utilizou essa técnica para remover a areia contaminada com auxílio de uma máquina pesada (ITOPF, 2015). A retirada do óleo por esse procedimento é eficaz, porém aumenta os danos à comunidade ali presente, além de causar uma descaracterização dos fenômenos naturais da praia.

A biorremediação é um processo natural ou controlado e consiste em uma técnica remediadora em que são inseridas bactérias responsáveis por catalisar os processos de degradação natural do óleo no local impactado. De maneira geral, os microrganismos vivos irão ingerir as substâncias que detenham nutrientes e energia. A aplicabilidade deste mecanismo de limpeza dependerá das propriedades que os óleos apresentam bem como as características da área impactada (CRAIG et al., 2012; LOPES et al., 2007; MOREIRA, 2011).

Os processos de biorremediação podem ser considerados aeróbico ou anaeróbico. Entretanto, ressalta-se que a biodegradação é realizada, sobretudo por processos que envolvem oxigênio, ou seja, aeróbicos. Este fato é a principal deficiência da biorremediação, pois existem áreas costeiras (baixios lodosos, planícies de marés etc.) em que, apesar de apresentarem uma riqueza em nutrientes, apresentam frações de oxigênio livre, reduzindo a eficiência de limpeza por este método. No entanto, mesmo em praias que contêm alto nível de oxigênio, há dificuldades na fixação dos nutrientes necessários para a sobrevivência das bactérias em virtudes das marés. Por esta razão, a biorremediação, aliada a outras técnicas, podem tornar a limpeza ainda mais rápida (LOPES et al., 2007; API, 2015; CRAIG et al., 2012).

Queima *in situ* consiste na queima controlada do óleo proveniente de acidentes marinhos no próprio ambiente do derrame ou nas redondezas, a partir de substratos combustíveis. Para a realização efetiva desta prática de limpeza com mínimos efeitos adversos, é imprescindível a análise criteriosa das propriedades e espessura da camada de óleo na superfície, estado hidrodinâmico do mar, condições climáticas, proximidade das áreas urbanas, etc. A técnica funciona melhor quando o óleo está fresco e o clima relativamente

calmo. Este procedimento deve ser realizado por equipes bem preparadas para a garantia de melhores resultados (ITOPF, 2015; LOPES et al., 2007; NOAA, 2001).

As barreiras antifogo são necessárias para a realização deste procedimento por ter a finalidade de evitar que o fogo se alastre, impedindo maiores consequências na região. Entretanto, apesar da viabilidade do mecanismo da queima *in situ*, os riscos na utilização desta técnica são inerentes, uma vez que este método desencadeia numerosos problemas que limitam a sua prática, como o perigo da fonte de ignição, poluição atmosférica e o desenvolvimento de compostos densos de alta viscosidade remanescente da queima. Estes resíduos poderiam afundar ocasionando o recobrimento físico dos recifes causando o sufocamento destas espécies. Além disso, a utilização dessa técnica desencadeia uma grande perda de energia (CRAIG et al., 2012; ITOPF 2015; LOPES et al., 2007; NOAA, 2001;).

A figura 4 mostra a utilização da queima *in situ* para a recuperação das áreas afetadas pelo petróleo na plataforma de *Deepwater Horizon* onde foram removidos cerca de 250.000 barris deste óleo. Devido à organização e preparação das forças- tarefa, não houve feridos na utilização desta técnica (NOAA, 2015).

Figura 4 - Operações de queima *in situ* na plataforma de Deepwater Horizon em 2010



Fonte: NOAA, 2015

Segundo a resolução do CONAMA (2001), os dispersantes químicos são substâncias orgânicas naturais que tem o intuito de diminuir a tensão superficial entre o petróleo e a água e assim disseminar o óleo em partículas menores para simplificar a biodegradação pelos microrganismos locais. Esta técnica pode impedir que o contaminante atinja as zonas costeiras sem ocorrer danos ecológicos e econômicos nessas áreas, porém, sua aplicação causa consequências à comunidade local (FERRÃO, 2005; CALIXTO, 2012; CONAMA, 2001).

A utilização dos dispersantes químicos, quando convenientes, deve acontecer durante as primeiras 24 horas do derrame, pois sua eficiência está relacionada aos processos de intemperismo do óleo. Podem ser aplicados através de embarcações e aeronaves e devem ser aprovados pelo IBAMA, estabelecendo os procedimentos e exigências necessárias para obtenção dos registros do dispersante químico (CALIXTO, 2012; CONAMA, 2001). Em 2011, o navio-tanque *Tasman Spirit* aterrou no Porto de Karachi, no Paquistão, ocorrendo um derramamento de petróleo bruto. Nesse episódio a aplicação dos dispersantes químicos foi conveniente e utilizou-se um avião equipado com um sistema aéreo dispersante (ITOPF, 2015; CRUZ, 2012).

Os materiais adsorventes contêm uma grande superfície de contato que permitem a sucção do óleo. A maior eficiência, a partir deste método, procede do tipo de adsorvente e de como ocorreu sua produção. Podem ser classificados como sintético ou natural na forma granulada ou ainda envolto por tecidos porosos. A escolha do adsorvente dependerá das propriedades do óleo, bem como o tipo de ambiente impactado. Os materiais considerados sintéticos são mais hábeis que os naturais, sobretudo por possuírem uma maior capacidade de sorção do óleo além de poderem ser torcidos e reutilizados posteriormente. Entretanto, por ser desenvolvido em indústrias, não se degradam facilmente. A limitação de adsorventes naturais (classificados como mineral ou orgânico) decorre através de lançamento de parcelas altas deste material sem qualquer tipo de “embalagem”, podendo gerar outros impactos adicionais aos organismos (IPIECA, 1995; LOPES et al., 2007; CANTAGALLO et al., 2007; CRAIG et al., 2012).

Todavia, para o uso desta prática, é necessário a total recuperação deste material adsorvente, sobretudo pelo perigo existente do produto se tornar uma fonte de contaminantes para as espécies habitantes. Outra consequência é o bloqueio da passagem da luz que pode ser prejudicial aos ecossistemas, responsável por reduzir a sua produtividade. Sua prática deve ser manipulada sobre poços bem como locais que tenham a capacidade de concentrar o contaminante. O uso desta prática sobre as espécies habitantes ocasionam perturbações na comunidade biológica e por isso deve ser evitado sobre estas condições (IPIECA, 1995; LOPES et al., 2007; CANTAGALLO et al., 2007).

3.4 Sorventes naturais na limpeza de águas marinhas costeiras

Os sorventes naturais (inorgânicos e orgânicos) estão entre as primeiras técnicas da história destinadas à remediação de áreas costeiras contaminadas provenientes de acidentes petrolíferos (ANNUNCIADO, et al., 2005). Os sorventes naturais, na sua maioria, são formados a partir de matérias-primas vegetais, que incluem as fibras de paina, sisal, coco e serragem, bem como bagaço de cana-de-açúcar e resíduos folhosos. Alguns minerais como rochas, sílicas, calcários, argilas e vermiculitas são submetidos a processos industriais para obtenção dos sorventes inorgânicos (LOPES, et al., 2007; ANNUNCIADO et al., 2005; EPA, 1999; API, 2015).

Para a maior eficácia deste mecanismo, os sorventes devem apresentar características hidrofóbicas, uma vez que a retenção da água poderia ocasionar um aumento na densidade do material e, conseqüentemente, leva-lo a afundar conduzindo o óleo para o sedimento. A habilidade desta prática depende, sobretudo, de fatores climáticos, tipo de óleo, e de sua viscosidade (EPA, 1999; NOAA, 2013; LOPES, et al., 2007).

A utilização destes materiais atribui-se à sua fonte renovável bem como a suas propriedades oleofílicas. Os adsorventes orgânicos e inorgânicos possuem a capacidade de aderir 3 a 15 e 4 a 20 vezes do seu peso em óleo, respectivamente. Este artifício é frequentemente utilizado como suporte de limpeza para pequenos derrames. Entretanto, seu manuseamento pode desencadear algumas conseqüências, limitando a sua eficiência. A aplicação dos sorventes naturais em forma de partículas dispersas pode ser prejudicial para a remediação uma vez que há complexibilidade na retirada do material espalhado, atingindo os ecossistemas habitantes do local impactado. Na tentativa de amenizar este problema, utilizam-se malhas ou outros materiais porosos para envolverem estes sorventes. Desenvolvem-se ainda técnicas voltadas para flutuação deste produto (EPA, 1999; API, 2015; NOAA, 2013).

O material remediador pode ser empregado para limpeza de qualquer tipo de óleo em qualquer ambiente costeiro. Após a devida limpeza do local afetado, os materiais adsorventes utilizados devem ser extraídos adequadamente e descartados em terra ou ainda tratados e posteriormente reciclados (API, 2015; EPA, 1999). Este método desperta interesse de várias empresas, uma vez que os materiais sorventes possuem propriedades biodegradáveis e detêm baixo custo.

3.5 Estudo de caso aplicado: Uso de fibra capilar e fibra de coco

Foram realizadas pesquisas bibliográficas na tentativa de obter novas técnicas remediadoras adicionais que apresentem baixo custo e alta capacidade de gerar a efetiva remoção do óleo em águas marinhas costeiras. Notou-se que a fibra de coco, bem como a capilar podem ser uma ótima alternativa para a remediação de ambientes impactados por derramamento de petróleo e derivados. A fibra de coco possui 95% de porosidade, obtendo assim uma grande capacidade de adsorção. Já a fibra capilar possui cutículas que retém óleos e um córtex altamente poroso (IFELEBUEGU et al., 2015; CALDAS, 2011). A partir daí, desenvolveu-se experimentos em laboratórios a fim de comprovar o potencial de sorção da fibra capilar aliada à fibra de coco.

Para simular um derramamento utilizou-se o óleo da bacia do Recôncavo, que apresenta características viscosas evidentes. Devido às propriedades deste petróleo, houve a necessidade do uso de um soprador térmico para diminuir a viscosidade do óleo e aumentar seu escoamento, permitindo assim, uma melhor demonstração de um derrame.

Amostras de: (i) fibra de coco, (ii) fibra capilar e (iii) associação de fibra de coco e capilar foram pesadas, segundo a Tabela 1, e posteriormente colocadas em um tanque de vidro contendo água do mar e 10 mL do petróleo selecionado. Após o contato das amostras com o óleo derramado, houve a retirada da mistura e pesou-se novamente para obter a quantidade do petróleo adsorvida pelas fibras testadas (Tabela 1).

Tabela 1 – Resultados das massas aferidas nas amostras de fibras estudadas com o óleo da Bacia do Recôncavo

AMOSTRAS	MASSA DA FIBRA SEM PETRÓLEO (g)	MASSA DA FIBRA COM PETRÓLEO (g)
Fibra Capilar	0,229	2,797
Fibra de Coco	0,229	3,052
Fibras de Coco e Capilar	0,229	4,458

Fonte própria.

Analisando os resultados das massas obtidas das amostras, notou-se que a mistura de fibra de coco com a fibra capilar apresentou maior teor de adsorção. Entretanto, para a comprovação da sorção do óleo pelas fibras há a necessidade de um controle experimental para confirmar que o peso excedente não somente se atribui a sorção da água, mas majoritariamente ao petróleo presente no meio. Outros fatores como utilização de um

soprador térmico e uma estufa podem ter interferido nos resultados finais. Por esta razão, a utilização de um tipo de um óleo menos viscoso e não parafínico (como o da bacia de Campos) poderia confirmar com mais precisão a eficiência da tecnologia utilizada na remediação, uma vez que a superfície de contato do material sorvente estaria mais exposta ao produto contaminante, facilitando a sua adsorção.

A quantidade da amostra perdida na pesagem também pode ter influenciado no resultado final, pois o material capilar estava em pequenas partículas de difícil manuseamento. Contudo, depois de realizado o experimento, pôde perceber que a água apresentava melhor qualidade em relação à presença de mancha de óleo, considerando uma avaliação qualitativa macroscópica.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente demanda energética do petróleo nos setores industriais aumenta os riscos de vazamento deste contaminante através de sua produção, armazenamento e transporte. As consequências relacionadas aos derramamentos podem ameaçar a vida dos ecossistemas da região impactada bem como a biota pertencente a proximidades desta área. Quando este óleo atinge os ambientes costeiros, como manguezal, praias, costões rochosos e etc., podem ocasionar a morte das espécies vegetais e animais no local.

Para resultados satisfatórios na recuperação dos ambientes atingidos, devem ser analisados fatores como o tipo de óleo, região impactada e a biota presente no local para então concluir o melhor método aplicado para a remediação. Uma escolha imprópria para o tipo de ambiente poderá causar danos ainda maiores para as espécies mais sensíveis presentes na área atingida.

Pesquisas indicam um grande potencial de sorção do óleo através das fibras orgânicas. No desenvolvimento de experiências realizadas em laboratórios, a fibra capilar aliada à fibra de coco obteve resultados favoráveis para a remediação da água contaminada pelo petróleo da Bacia de Recôncavo. Entretanto, acredita-se que a utilização destes sorventes seria mais eficiente para regiões impactadas com óleos que apresentem características menos viscosas, já que há maior interação entre óleos menos viscosos e essas fibras. Serão necessários novos experimentos, considerando os pontos abordados nesse artigo, para chegar a resultados mais

conclusivos sobre a utilização deste método e com isso auxiliar em projetos de remediação de áreas costeiras.

REFERÊNCIAS

AGUILERA, F.; MÉNDEZ, J.; PÁSARO, E.; LAFFON, B. Review on the effects of exposure to spilled oils on human health. **Journal Applied Toxicology**, V. 30, n. 4, 2010, p. 291–301.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, 2005, p. 1340–1346.

API. Oil spill **cleanup**: options for minimizing adverse ecological impacts. Disponível em <http://www.americanpetroleuminstitute.com/> Acesso em: out 2015

BARRAGAN, O. L. V. **Caracterização Geoquímica de óleos da América**. 2012. 107 f.. Dissertação (Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Ambiental), Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociência IGEO/ UFBA, Salvador, Brasil, 2012. 107 f.

BRASIL. CONAMA. Resolução nº 269, de 14 de setembro de 2000. Regulamenta o uso de dispersantes químicos em derrames de óleo no mar. **Diário Oficial da União**, Brasília, 12 de janeiro de 2001.

CALDAS, A.S. **Aproveitamento do Resíduo de Coco verde (Cocos nucifera L.) como Sorvente em Derramamento de Petróleo em Ambiente Marinho**, Salvador, p. 7-44, Julho, 2011.

CANTAGALLO, C.; MILANELLI J. C.; DIAS-BRITO, D. Limpeza de ambientes costeiros brasileiros contaminados por petróleo: uma revisão. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 2, n. 1, 2007, p. 1-12.

CETESB. **Fatores que influem no grau de impacto**, 2015. Disponível em <<http://emergenciasquimicas.cetesb.sp.gov.br/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/impactos-ambientais/fatores-que-influem-no-grau-de-impacto/>> Acesso em: out. 2015.

CRAIG, A.P.L; SENA, E.; MAGALHÃES, L.; KRAUSE, M.C.; NEVES, P.R.; SILVA, M.J. Técnicas de limpeza de vazamentos de petróleo em alto mar. **Cadernos de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 1, n.15, UNIT, Aracaju, 2012, p. 75-86.

CRUZ, J. F. d. **Avaliação da Eficiência de Surfactantes no Processo de Biodegradação de Petróleo Bruto em Simulações de Derrames no Mar**, 2012. Disponível em: <http://www.repositorio.ufba.br:8080/ri/handle/ri/7180>

FERRRÃO, Camila Medeiros. **Derramamentos de Óleo no Mar por Navios Petroleiros**. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Abril 2005.

IFELEBUEGU, O. A.; NGUYEN, T. V. A.; UKOTIJE-IKWUT, P.; MOMOH, Z. Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, V. 3, 2015, p. 938–943.

INTERNATIONAL PETROLEUM INDUSTRY ENVIRONMENTAL CONSERVATION ASSOCIATION – IPIECA. 1994. **Biological Impacts of Oil Pollution: BIOLOGICAL IMPACTS OF OIL POLLUTION: SALTMARSHES..** Acessível em <http://www.ipieca.org> (v. 6).

International Petroleum Industry Environmental Conservation Association – IPIECA. 1995. **Biological Impacts of Oil Pollution: Rocky Shores.** V.7. Acessível em <http://www.ipieca.org>

ITOPF. **Fate of Oil Spills.** 2015. Disponível em: <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/fate-of-oil-spills> Acesso em: out. 2015.

ITOF. **Oil Tanker Spill Statistics 2014,** 2015. Disponível em <http://www.itopf.com/knowledge-resources/data-statistics/statistics/> Acesso em: out. 2015.

LANZILLOTTA, Handerson Agnaldo de Almeida. **Árvores de Decisão como Ferramentas de Apoio.** 152 f. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia FEN/UERJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2008. 152 f.

LOPES, C. F.; MILANELLI, J. C. C.; POFFO, I. R. F. **Ambientes Costeiros contaminados por óleo Procedimentos de limpeza- Manual de orientação.** São Paulo: CETESB, 2007, 120 p.

MACHADO, E. L. **Economia de baixo carbono: Petróleo e Petroquímica.** São Paulo, p. 1-27, v. 1, 2013.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspéctos Ecotoxicológicos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, 2007, p. 188-201.

MILANELLI, J. C. C. 1994. **Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Barequeçaba,** São Sebastião, São Paulo. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 2 vol. 103 p.

MOREIRA, F. S. **Alternativas tecnológicas para maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados.** Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, p. 127, 2006. (v. 1).

MOREIRA, I.T.A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas.** Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2011, 163 p.

MOREIRA, ICARO T. A.; SILVA, CARINE S.; OLIVEIRA, OLIVIA M. C.; QUEIROZ, ANTONIO F. S.; GARCIA, KARINA S.; FALCÃO, BRUNNO A.; ESCOBAR, NARAYANA F. C.; RIOS, MARIANA CRUZ. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment** (Dordrecht. Online), v. 186, p. 1271-1280, 2014.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. **QUÍMICA NOV.** v. 23, n. 6, 2000, p. 765-773.

NOAA. **Deepwater Horizon Oil Spill**, 2015. Disponível em <<http://response.restoration.noaa.gov/taxonomy/term/188/all>> Acesso em: out. 2015.

OLIVEIRA, E. C. **Estudo dos compostos nitrogenados em fração do petróleo**. 2004. 115 f, Dissertação (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

PALADINO, E. E. **Modelagem matemática e simulação numérica de trajetória de derrames de petróleo no mar**. 2000. 110 f, Dissertação (Mestrado em engenharia Mecânica), Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina POSMEC/UFSC, Florianópolis, 2000.

Petrobrás. **Bacias**, 2015. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-do-solimoes.htm>> Acesso em: out. 2015.

PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Quím. Nova**, v. 23, n. 6, p. 765 – 773, 2000.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. The biomarker guide, biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history. New York: **Cambridge University Press**. 2005. (v. 1, 2)

PETROBRÁS. **Geoquímica do petróleo**. In: CENPES, Rio de Janeiro, 1984, p. 1-257.

QUEIROZ, M. S. M. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo do estuário do rio Potengi, região da grande Natal (RN): implicações ambientais**. 2011. 114 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

REYES, C. Y.; MOREIRA, Í. T. A.; OLIVEIRA, D. A. F.; MEDEIROS, N. C.; ALMEIDA, M.; WANDEGA, F.; SOARES, S. A. R.; OLIVEIRA, O. M. C. D. **Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts**. Open Access Library Journal, 2014. Disponível em: <<http://dx.DOI.org/10.4236/oalib.1101004>> Acesso em out. 2015.

SOUSA JUNIOR, C. S. Comportamento reológico de dispersões aquosas em óleo leve pesado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 5., 2009, Fortaleza-CE. **Anais...** Ceará: Universidade Federal do Ceará, 2009. p. 7.

SZEWCZYK, S. B. O. **Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar**, Rio Grande, p. 1-17, 2006.

SILVA, E. P.; CAMARGO, J.C.; CHRESTAN, P. D. Chrestan. **Capítulo I - Recursos energéticos e meio ambiente: uma visão geral**. Disponível em: <[3 4902-18729-1-SM.doc](#)> Acesso em: out. 2015.

SILVA, L. **Petróleo, conseqüências de um derramamento**. 2001. 23 f, Monografia (Licenciado em Ciências Biológicas), Faculdade de Ciências da Saúde, Centro Universitário de Brasília, Brasília, 2001.

SOUZA, E. S.; TRIGUIS, J. A. Degradação do Petróleo em Derrames no Mar- Intemperismo X Biorremediação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador- Ba. **Anuais...** Bahia: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 2005. p. 6.

UNICAMP, Departamento de Engenharia de Petróleo. **O que é Petróleo?** Disponível em: <http://www.dep.fem.unicamp.br/drupal/?q=node/27>. Acesso em: out. 2015.

UNITED STATES. EPA. **Oil spill prevention, preparedness & response: response techniques – sorbents**. WASHINGTON, 1999.

WANG, W.; ZHENG, Y.; LEE, K. Chemical dispersion of oil with mineral fines in a lowtemperature environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 72, p. 205-212, 2013.

WANG, C.; CHEN, B.; ZHANG, B.; HE, S.; ZHAO, M. Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, p. 64–68, 2013.