

## *Monografia de Graduação*

### **Estudo de Sistemas Microemulsionados para Remediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel**

**Valdêmia Silva de Araújo**

**Natal, novembro de 2004**

**SILVA DE ARAÚJO, Valdêmia** – Estudo de Sistemas Microemulsionados para Remediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

---

**RESUMO:** Os tensoativos são particularmente atraentes para o processo de remediação de solos contaminados por reduzirem a tensão interfacial e as propriedades molhantes do solo devido a sua tendência de se concentrarem nas interfaces, por apresentarem baixa toxicidade e serem favoráveis a biodegradação, sendo, portanto, menos agressivos ao meio ambiente do que a maioria dos solventes orgânicos utilizados para este fim. O processo de lavagem de solos “ex-situ”, empregando agentes extratantes, consiste da escavação do solo, tratamento sobre a terra, isolamento e remoção, ou destruição, do contaminante e a re-deposição do solo limpo. Todas as técnicas de tratamento “ex-situ” para separar o contaminante utilizam um agente extratante, que pode ser um líquido, gás, aditivo químico ou a combinação de agentes, que mobilizam o contaminante que está quimicamente ou fisicamente preso às partículas de solo. O solo é classificado de acordo com sua maior fração de partículas como areia, silte ou argila. A maioria dos processos de remediação do solo envolve a mistura do extratante com o solo seguido pela separação sólido-líquido, onde o solo limpo é separado do extratante fluido. O extratante deve, em seguida, ser separado do contaminante para que seja reciclado. Neste trabalho aplicou e avaliou o desempenho do tensoativo de óleo de algodão e sistemas microemulsionados obtidos como agentes lavantes para remoção de óleo diesel em solos contaminados.

---

**Palavras Chaves:**

- Tensoativo, Microemulsão e Óleo Diesel.

Esta monografia é dedicada:

A Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar e concluir este trabalho.

Aos meus pais Valdir e Arquidêmia e ao meu irmão Valdiery, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Afonso Avelino Dantas Neto e a Dra Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura, o meu agradecimento pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

À Mestranda Shelda Kelle e a todos do Laboratório de Tensoativos e Processos de Separação, pela participação, apoio e solidariedade na divisão das análises.

Aos coordenadores do PRH-ANP 14: Afonso Avelino Dantas Neto, Osvaldo Chiavone Filho, pela oportunidade concedida no programa e aos professores Romualdo Dantas Vidal, Tarcílio Viana Dutra Júnior e Eduardo Lins de Barros Neto que dedicaram seu tempo compartilhando suas experiências, contribuindo para minha formação acadêmica.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, por incentivar os estudos na área de Petróleo e Gás Natural.

Aos amigos de graduação, que durante cinco anos se fizeram presentes nos estudos.

# ÍNDICE

<b>1 – Introdução.....</b>	<b>01</b>
<b>2 – Objetivos.....</b>	<b>02</b>
<b>2.1 - Objetivos Específicos.....</b>	<b>02</b>
<b>3 - Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>03</b>
<b>3.1 – Tensoativos.....</b>	<b>03</b>
<b>3.1.1 – Definição.....</b>	<b>03</b>
<b>3.1.2 – Classificação.....</b>	<b>03</b>
<b>3.1.3 – Micelização.....</b>	<b>04</b>
<b>3.1.4 - Concentração Micelar Crítica.....</b>	<b>05</b>
<b>3.1.5 - Aplicação de Tensoativo no Processo de Lavagem de Solos.....</b>	<b>05</b>
<b>3.2 – Microemulsão.....</b>	<b>06</b>
<b>3.2.1 – Definição.....</b>	<b>06</b>
<b>3.2.2 - Estrutura das Microemulsões.....</b>	<b>06</b>
<b>3.2.3 - Sistemas de Winsor.....</b>	<b>07</b>
<b>3.2.4 - Diagrama de Fase.....</b>	<b>07</b>
<b>3.2.5 - Aplicação de Microemulsão no Processo de Lavagem de Solos.....</b>	<b>08</b>
<b>3.3 - Contaminação de Solos.....</b>	<b>09</b>
<b>3.4 - Mecanismo de Tratamento por Lavagem.....</b>	<b>09</b>
<b>3.5 - Processos de Remediação de Solos Contaminados.....</b>	<b>11</b>
<b>4 - Materiais e Métodos.....</b>	<b>11</b>
<b>4.1 - Obtenção do Tensoativo a partir de Óleo de Algodão (OAS).....</b>	<b>11</b>
<b>4.1.1 - Índice de Saponificação de Koststorfer.....</b>	<b>12</b>
<b>4.1.2 - Preparação do Tensoativo.....</b>	<b>13</b>
<b>4.2 - Determinação da Concentração Micelar Crítica do Tensoativo obtido.....</b>	<b>13</b>
<b>4.3 - Teste de Solubilidade.....</b>	<b>13</b>
<b>4.4 - Obtenção de Sistemas Microemulsionados.....</b>	<b>14</b>
<b>4.5 - Caracterização do Solo.....</b>	<b>15</b>
<b>4.5.1 - Densidade do Solo.....</b>	<b>15</b>
<b>4.5.2 - Textura do Solo.....</b>	<b>15</b>
<b>4.5.3 – pH.....</b>	<b>16</b>
<b>4.5.4 – Umidade.....</b>	<b>16</b>
<b>4.5.5 – Granulometria.....</b>	<b>16</b>
<b>4.5.6 - Capacidade de Retenção da Água.....</b>	<b>16</b>
<b>4.6 - Contaminação “ex-situ” de Solos com Óleo Diesel.....</b>	<b>17</b>

<b>4.7 - Determinação das Concentrações de Óleos e Graxas.....</b>	<b>17</b>
<b>4.7.1 - Ensaio em Banho Finito.....</b>	<b>18</b>
<b>4.7.2 - Método Clorofórmio.....</b>	<b>18</b>
<b>4.7.2.1 - Procedimento da Técnica.....</b>	<b>19</b>
<b>4.7.2.2 - Quantidade de Solvente.....</b>	<b>19</b>
<b>4.7.2.3 - Etapa de Extração.....</b>	<b>19</b>
<b>4.8 - Utilização e Avaliação de Sistemas Microemulsionados na Remediação “ex-situ” do Solo.....</b>	<b>20</b>
<b>5 - Resultados e Conclusões.....</b>	<b>20</b>
<b>5.1 - Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC).....</b>	<b>20</b>
<b>5.2 - Testes de Solubilidade.....</b>	<b>21</b>
<b>5.3 - Estudo da Razão C/T (cotensoativo/tensoativo).....</b>	<b>22</b>
<b>5.4 - Propriedades do Solo.....</b>	<b>23</b>
<b>5.5 - Determinação da Curva de Calibração.....</b>	<b>24</b>
<b>5.6- Avaliação de Sistemas Microemulsionados na Remediação do Solo Contaminado.....</b>	<b>24</b>
<b>6 – Bibliografia.....</b>	<b>26</b>
<b>7 - Anexo I.....</b>	<b>28</b>

## 1. Introdução

O óleo diesel como contaminante de solos é visto como um fator preocupante no que diz respeito à preservação do meio ambiente. Quando derramado no solo, representa uma preocupação ambiental por poder contaminá-los, tornando-os inadequados para uso agrícola, industrial e por ser uma fonte de contaminação das águas subterrâneas. Tecnologias de remediação como a escavação e incineração ou a deposição em aterros são metodologias efetivas, porém com a desvantagem do alto custo.

Existem algumas técnicas que têm atraído o interesse da comunidade científica e da indústria de petróleo, destacando-se os processos de tratamento biológico, dessorção térmica, extração por vapor, lavagem do solo, extração eletrocinética e bioremediação.

O processo de lavagem de solos é um processo físico de remoção de contaminantes através do enxágüe do solo com água, tensoativos, solventes ou nutrientes, sendo um processo de efetividade limitada quando utilizado como etapa única de tratamento. A metodologia baseia-se na remoção física da contaminação da terra pela ação do líquido lavante. Em termos do local em que decorre o tratamento, as tecnologias podem classificar-se como sendo “in-situ” ou “ex-situ”, podendo estas realizar-se “on-site” ou “off-site”. No caso do tratamento “in-situ” o material contaminado é tratado sem se recorrer a escavação (mais ou menos em condições de armazenamento naturais). O tratamento “ex situ” envolve sempre escavação e diz-se que decorre “on-site” no caso do tratamento se realizar na área contaminada ou em suas redondezas. Quando o material contaminado é tratado em local distinto, após escavação e transporte, designa-se como tratamento “off-site”.

Estudos que visem colaborar com as atividades descritas ou com a preservação do meio ambiente tornam-se de relevante importância por existir no território nacional companhias que atuam na pesquisa, localização, identificação, desenvolvimento, produção e incorporação de reservas de óleo e gás natural.

O desenvolvimento de novos produtos através da utilização de matérias-primas regionais de maior valor agregado e ecologicamente corretos, para utilização em processos de lavagem de solos contaminados por diesel justifica a realização desta pesquisa.

## **2. Objetivos**

Este trabalho de iniciação científica tem como objetivo a obtenção de tensoativo a partir do óleo de algodão e sua aplicação em microemulsões, visando a utilização do sistema desenvolvido como agente lavante de solos contaminados por óleo diesel.

### **2.1. Objetivos Específicos**

Neste trabalho nos propomos à:

- 1 - Obter o tensoativo a partir do óleo de algodão;
- 2 - Aplicar o tensoativo obtido no desenvolvimento de sistemas microemulsionados;
- 3 - Obter os diagramas de fase (Sistemas Winsor IV);
- 4 - Caracterizar o solo de Guamaré;
- 5- Aplicar e avaliar o desempenho do tensoativo de óleo de algodão e sistemas microemulsionados obtidos como agentes lavantes para remoção de óleo diesel em solos contaminados.

### 3. Revisão Bibliográfica

Para uma melhor compreensão deste projeto de iniciação científica, resolveu-se fazer um estudo sobre tensoativos, microemulsões e processos de lavagem de solos para remoção de contaminantes.

#### 3.1. Tensoativos

##### 3.1.1. Definição

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica. A presença, na mesma molécula, de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifílico (FIGURA 1) (Mittal,1979).

A baixas concentrações, os tensoativos existem somente como monômeros que irão acumular-se nas interfaces presentes (ex: água-ar, óleo-água, solo-água). Quando as áreas interfaciais tornam-se saturadas e a concentração de tensoativos aumenta, os monômeros agregam-se formando micelas. A concentração em que as micelas começam a formar-se é denominada Concentração Micelar Crítica (CMC) (Deshpande et al., 1999).

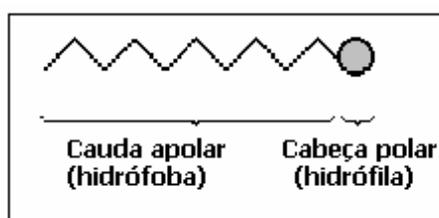


Figura 1 – Representação de uma Molécula Anfifílica

##### 3.1.2. Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos, tensoativos não-iônico e tensoativos anfóteros (Duarte, 2001).

Os tensoativos iônicos são aqueles que apresentam carga elétrica na parte hidrófila da molécula, dividindo-se em tensoativos catiônicos e aniônicos. Os catiônicos são os que possuem, em solução aquosa, um ou vários grupamentos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa e os aniônicos são os que apresentam um ou vários grupos ionizáveis em solução aquosa, produzindo íons carregados negativamente na superfície ativa.

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam.

Os tensoativos anfóteros são aqueles que, dependendo do meio em que se encontram, podem apresentar propriedades iônicas ou não-iônicas. A altos valores de pH estes tensoativos possuem propriedades aniônicas, a baixos valores de pH comportam-se como tensoativos catiônicos e a valores intermediários (4 - 9) apresentam características não-iônicas.

### **3.1.3. Micelização**

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas a partir das quais são formadas (DelNunzlo, 1990). Do ponto de vista termodinâmico, a micelização, é o resultado de um compromisso entre a tendência da associação (interação hidrófoba) e a resistência (repulsões eletrostáticas e estéticas entre as cabeças polares dos tensoativos).

Sua formação ocorre a partir de uma determinada concentração denominada Concentração Micelar Crítica (CMC), que em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais encontra-se em permanente equilíbrio dinâmico.

Existem dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas. As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercada pelas caudas hidrofóbicas.

### **3.1.4. Concentração Micelar Crítica**

A CMC é a concentração na qual os tensoativos promovem o processo de micelização. Sua determinação é realizada através de gráficos e baseia-se no fato de que, acima de determinadas concentrações, todas as propriedades físicas da solução, tais como condutividade elétrica, tensão superficial, dispersão da luz ou índice de refração, mudam bruscamente. Esta mudança é mais rápida quanto mais alto é o número de moléculas agregadas, ou seja, o número de micelas.

Três fatores influenciam a Concentração Micelar Crítica: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrófoba da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrófila tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não iônicos. A elevação da temperatura para os iônicos ocasiona um aumento na CMC, enquanto para os não iônicos faz com que esta decresça.

### **3.1.5. Aplicação de Tensoativos no Processo de Lavagem de Solos**

A lavagem de solos é a remoção física dos contaminantes através da lavagem do solo com água, detergentes, solventes ou nutrientes. Deve-se selecionar o agente lavante apropriado para que a remoção física do contaminante do solo possa ser efetivada.

Os tensoativos são particularmente atraentes para este processo por reduzirem a tensão interfacial e as propriedades molhantes do solo devido a sua tendência de se concentrarem nas interfaces, por apresentarem baixa toxicidade e serem favoráveis a biodegradação, sendo, portanto, menos agressivos ao meio ambiente do que a maioria dos solventes orgânicos utilizados para este fim.

Os tensoativos, acima da CMC, formam agregados micelares, que aumentam a solubilização do óleo, dissolvendo quantidades apreciáveis que são insolúveis em soluções aquosas normais.

Os tensoativos aniônicos sulfonatos e sulfatos são conhecidos como aceleradores do processo de recuperação de óleos devido a sua tendência de: reduzir a tensão interfacial, criar agregados óleo-tensoativo de carga negativa que repelem a superfície do solo e de melhorar as propriedades molhantes ao óleo da superfície do solo.

Estes tensoativos possuem a vantagem, quando comparados aos não-iônicos, de adsorverem menos a superfície do solo, sendo facilmente recuperados após o uso e reutilizados.

A desvantagem do uso de tensoativos está associada a possível formação de macroemulsões não estáveis, com comportamento de fases desfavorável. A baixa eficiência pode resultar da obstrução dos poros do solo por grandes gotas de NAPLs, inibindo o transporte destes contaminantes através do solo.

## **3.2. Microemulsões**

### **3.2.1. Definição**

O termo microemulsão foi introduzido para descrever os sistemas identificados por Hoar e Schulman (1943), que ao titularem, um sistema emulsionado contendo água e óleo, com uma mistura de tensoativo e cotensoativo obtiveram um sistema microheterogêneo e macroscopicamente homogêneo. Estes meios são líquidos multicomponentes que possuem grande estabilidade, baixa viscosidade aparente (aproximadamente 10 cP) e geralmente são opticamente transparentes e isotrópicos (Clause *et al.* 1987; Prince, 1977; Scriven, 1982).

As microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as verdadeiras emulsões.

### **3.2.2. Estrutura das Microemulsões**

As microemulsões, em função da sua composição, podem apresentar diversos tipos estruturais. Schulman e Roberts (1982) propuseram um sistema que se adapta as formações contínuas em óleo ou em água. Elas são do tipo óleo em água (O/W) e água em óleo (W/O) e podem ser invertidas de uma forma a outra por adição de uma das fases ou mudanças na temperatura.

Nas formulações ricas em óleo, a fase dispersa é formada por micelas inversas, aproximadamente esféricas. Estes agregados são constituídos de um coração aquoso rodeado por um filme monomolecular contendo moléculas de tensoativo e cotensoativo, tendo em volta um meio contínuo constituído de óleo.

Nas microemulsões ricas em água, a fase dispersa é formada por micelas diretas constituídas de uma parte central ocupada pelo óleo, rodeada por um filme monomolecular contendo moléculas de tensoativo e cotensoativo, tendo em volta um meio contínuo aquoso.

### 3.2.3. Sistemas de Winsor

Winsor propôs uma classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. Em função dos equilíbrios, foram estabelecidos quatro sistemas (FIGURA 2):

Winsor I (WI): É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão e a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão a fase óleo, se posiciona acima da microemulsão.

Winsor II (WII): Representa o equilíbrio entre a fase microemulsão e uma fase aquosa em excesso. Devido a microemulsão ser uma mistura de água/óleo/tensoativo e cotensoativo, sua densidade é menor que a da fase aquosa, por isto a mesma se posiciona na parte superior do equilíbrio.

Winsor III (WIII): É definido quando coexistem as três fases em equilíbrio, óleo, microemulsão e aquosa, onde o óleo é a fase superior a microemulsão, a microemulsão a fase intermediária e a fase aquosa a fase inferior.

Winsor IV (WIV): É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema monofásico.

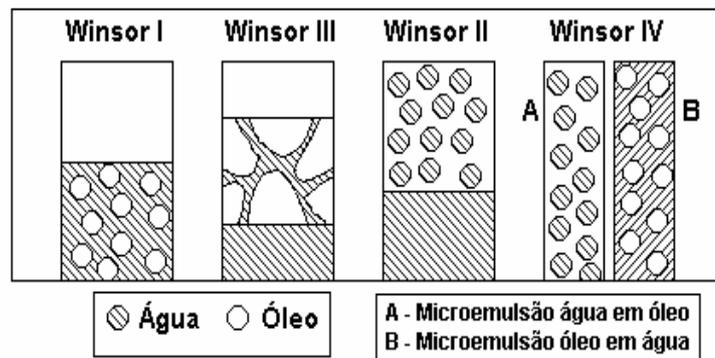


Figura 2 – Classificação de Winsor para Sistemas Microemulsionados

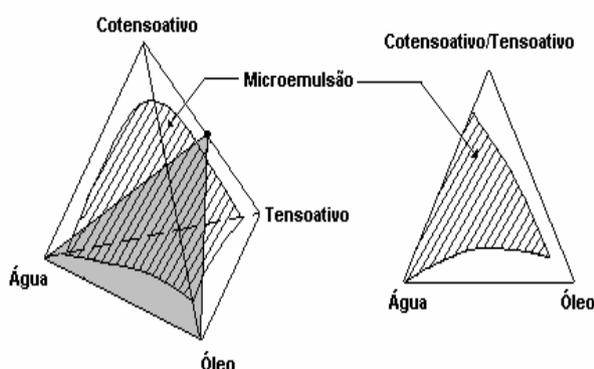
### 3.2.4. Diagramas de Fases

Os sistemas microemulsionados formados por três ou mais constituintes podem ser representados em diagramas onde, de acordo com as proporções de cada um, pode-se delimitar a região de microemulsão.

Os diagramas ternários representam diretamente sistemas microemulsionados formados por três componentes, ou seja, água, óleo e tensoativo. Sua representação é feita em um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo.

Os diagramas de fase quaternários, ou seja, fase aquosa (salina ou não), fase orgânica, tensoativo e cotensoativo necessitam de uma representação tetraédrica, onde cada vértice representa um componente puro. Estas representações tridimensionais são de difícil construção, visualização e interpretação e, como alternativa, são usados diagramas de fase pseudoternários.

Os diagramas pseudoternários são de fácil uso. Os componentes são agrupados e supõe-se que formam pseudoconstituintes puros. Empregam-se normalmente as seguintes relações: relação água-tensoativo constante e a relação tensoativo-cotensoativo constante (FIGURA 3). A primeira relação é mais utilizada em estudos de difusão de luz e a segunda relação é utilizada quando se deseja estudar o comportamento das fases da microemulsão.



**Figura 3 - Diagrama Pseudoternário com Relação Cotensoativo/Tensoativo Constante**

### **3.2.5. Aplicação de Microemulsão no Processo de Lavagem de Solos**

O fluxo de microemulsões estáveis aumenta as propriedades de transporte dos NAPLs (Non-Aqueous Phase Liquids) através do solo devido ao tamanho das gotas de óleo dispersas na fase aquosa. O tamanho das gotas de óleo na macroemulsão varia de 1 a 10  $\mu\text{m}$  enquanto nas microemulsões as gotas variam de 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ , sendo compatível com o tamanho dos poros do solo, o que minimiza a obstrução dos poros e acelera o transporte do contaminante. Tensoativos que são mais solúveis dispersáveis, ou molháveis em ou por óleo favorecem o desenvolvimento de microemulsões W/O (sabões de  $\text{Ca}^{2+}$ ). Ao contrário, tensoativos que são

mais solúveis, dispersáveis, ou molháveis em água favorecem o desenvolvimento de microemulsões em água (sabões Na<sup>+</sup>).

### **3.3. Contaminação de Solos**

A contaminação da zona não saturada (zona vadosa) e, conseqüentemente, da zona saturada e dos aquíferos por Fases Líquidas Não Aquosas (Non-Aqueous Phase Liquids - NAPLs) devido a derrames acidentais, práticas de disposição inadequadas e vazamentos de instalações de armazenamento ou produção é um problema que vem despertando grande interesse devido as conseqüências danosas ao meio ambiente.

Na zona insaturada (zona mais profunda onde se concentram as águas subterrâneas) os compostos aquosos podem estar presente como fase contínua (franja capilar e aquíferos) ou como fase descontínua (aderidos ao solo).

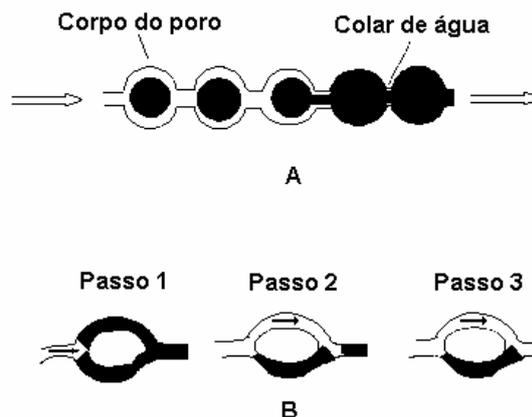
Quando há um derrame de NAPL, seu deslocamento dependerá:

- Da gravidade;
- Da recarga por infiltração;
- Da viscosidade do fluido;
- Da permeabilidade do solo.

Logo após o derrame, os vazios do solo são preenchidos com o contaminante. Com o passar do tempo os poros serão saturados e haverá a drenagem do fluido (por gravidade), deixando uma massa residual no solo. Esta porção que fica adsorvida ao solo representa a porção de interesse desta pesquisa.

### **3.4. Mecanismo de Tratamento por Lavagem**

Segundo Wilson *et al.* (1990), quando duas fases fluidas imiscíveis como água e óleo fluem através de um solo, com o fluido não molhante sendo deslocado por um fluido molhante, dois importantes mecanismos resultam do arraste capilar do óleo aprisionado nos poros do solo: (1) Processo de rompimento da bolha (SNAP-OFF) e (2) Processo de ultrapassagem (BY-PASSING).



**Figura 4 - Mecanismos de Retenção Capilar para o Fluxo de Gasolina em Solo Saturado com Água**

O processo de snap-off ocorre se um fluido não molhante for deslocado do corpo do poro para o interior da garganta do poro. O mecanismo depende fortemente da molhabilidade das paredes do poro para um dado líquido e da relação entre o diâmetro do poro e o diâmetro da garganta. No caso de uma solução de NaCl deslocando gasolina nos experimentos realizados em coluna por Ouyang, Mansell e Rhue (1995) as paredes do solo eram bastante molháveis a água. A tensão interfacial água-gasolina tornou-se curva e a fase aquosa se contorce ao longo das paredes (Figura 4A). Quando uma fina camada da fase aquosa atinge a saída da garganta do poro, uma grande gota de gasolina ainda permanece no poro. O snap-off (rompimento) ocorre se a água continua através da saída da garganta do poro, deixando para trás a nova gota desconectada.

Ouyang, Mansell e Rhue (1995) realizaram o processo em duas etapas: na primeira lavaram o solo com solução de NaCl (0,01 M) e na segunda etapa uma solução de água/tensioativo/cotensioativo foi usada para remover a gasolina residual que estava presa nos poros do solo. Após este processo nenhuma gasolina residual foi encontrada no solo. Quando a mistura foi introduzida na coluna a tensão interfacial entre a água e a gasolina tornou-se extremamente baixa, levando primeiro a um deslocamento imiscível seguido por um descolamento miscível de uma microemulsão gasolina em água.

### **3.5. Processo de Remediação de Solos Contaminados**

Há algumas tecnologias de remediação de solos, como:

*In-situ* – quando o tratamento é realizado no local do derrame

*Ex-situ* – quando o tratamento é realizado fora do local do derrame

*In-loco* – quando o solo não é escavado para ser tratado

*Ex-loco* – quando o solo é escavado, tratado e após o tratamento devolvido ao local.

O processo de lavagem de solos “ex-situ”, empregando agentes extratantes, consiste da escavação do solo, tratamento sobre a terra, isolamento e remoção, ou destruição, do contaminante e a re-deposição do solo limpo. Todas as técnicas de tratamento “ex-situ” para separar o contaminante utilizam um agente extratante, que pode ser um líquido, gás, aditivo químico ou a combinação de agentes, que mobilizam o contaminante que está quimicamente ou fisicamente preso às partículas de solo. O solo é classificado de acordo com sua maior fração de partículas como areia, silte ou argila.

A lavagem do solo com agentes extratantes é aplicável para remoção de orgânicos hidrofílicos e hidrofóbicos não-voláteis e metais pesados do solo.

No processo de lavagem de solos com agentes extratantes as soluções lavantes podem ser soluções aquosas básicas (soda-cáustica, cal ou compostos lavantes industriais a base de álcalis), soluções aquosas ácidas (ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico ou carbônico) ou soluções com tensoativos e agentes quelantes.

A maioria dos processos de remediação do solo envolve a mistura do extratante com o solo seguido pela separação sólido-líquido, onde o solo limpo é separado do extratante fluido. O extratante deve, em seguida, ser separado do contaminante para que seja reciclado.

## **4. Materiais e Métodos**

### **4.1. Obtenção do Tensoativo a partir de Óleo de Algodão (OAS)**

O tensoativo foi obtido através do processo de saponificação do óleo de algodão da marca SALADA ESPECIAL. A seguir são descritos os métodos empregados para este processo.

### 4.1.1. Índice de Saponificação de Kosttstorfer ( $IS_K$ )

Este índice indica a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, requerida para saponificar 1g do óleo utilizado (Morreto e Fett, 1989).

A determinação do  $IS_K$  foi realizada adaptando-se a um condensador para refluxar durante 1 hora, um erlenmeyer contendo 2g do óleo de algodão com 20ml de solução alcoólica de KOH (4%). Aqueceu a ebulição durante 30 min. Após a completa saponificação deixou-se esfriar e titulou-se com ácido clorídrico a 0,5N, utilizando como indicador a fenolftaleína. Deve ser preparada uma prova em branco com todos os reativos com exceção da amostra.

O  $IS_K$  é determinado pela equação abaixo:

$$IS_K = \frac{[(V_B - V_A) * N_{HCl} * F_{HCl} * Eq_{KOH}]}{P_A} \quad (01)$$

onde:

$V_A$  – volume de HCl (0,5N) gasto na titulação da amostra

$V_B$  – volume de HCl (0,5N) gasto na titulação do branco

$N_{HCl}$  – normalidade do HCl

$F_{HCl}$  – fator de padronização do ácido clorídrico

$Eq_{KOH}$  – equivalente grama do KOH (56g/mol)

$P_A$  – peso da amostra em gramas

Através da determinação deste valor pode-se calcular a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH), em gramas, necessária para saponificar a mesma quantidade de óleo através da equação abaixo:

$$IS_{NaOH} = \frac{(IS_K * Eq_{NaOH})}{(Eq_{KOH} * 1000)} \quad (02)$$

onde:

$IS_{NaOH}$  – índice de saponificação do NaOH

$Eq_{NaOH}$  – equivalente grama do NaOH(40g/mol)

### **4.1.2 Preparação do Tensoativo**

Em um balão de fundo redondo (500 mL) adicionou-se 100g do óleo. Dissolveu a quantidade requerida de NaOH em 80ml de água destilada e juntou ao conteúdo do balão. Adicionou-se 300ml de álcool etílico e levou a mistura a um condensador de refluxo, mantendo-se em aquecimento numa manta durante 2 horas. Leva-se o conteúdo do balão a um becker e manteve-se em um agitador mecânico com aquecimento (80°C) com o propósito de evaporar o álcool em excesso e promover a cristalização do sabão. Após a formação de uma pasta consistente leva-se a estufa (40°) e, quando seco, pulveriza-se.

O tensoativo obtido será mantido em dessecador para evitar a rehidratação e a possível alteração do produto e será empregado sem prévia purificação.

### **4.2. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do Tensoativo obtido**

A CMC pode ser determinada através de medidas de uma propriedade física (tensão superficial, condutividade) versus concentração do tensoativo, a temperatura constante (acima do ponto de Kraft). O Ponto onde ocorre uma mudança brusca nesta propriedade é chamado de CMC.

No presente trabalho foi utilizado um tensiômetro da marca SENSADYNE (CHEM-DYNE RESEARCH CORP) para fazer as medidas de tensão superficial utilizando concentrações distintas do tensoativo obtido a partir do óleo de algodão. Os resultados obtidos são mostrados na FIGURA 7.

### **4.3. Teste de Solubilidade**

Os testes de solubilidade foram realizados para selecionarmos o melhor cotensoativo e assim, ele pudesse dar continuidade à pesquisa. Foram verificadas as solubilidades entre cotensoativos e diesel (TABELA 1) e entre cotensoativos e razões C/T (TABELA 2). Os cotensoativos analisados foram butanol, pentanol e dodecanol para as razões C/T=0,5, 1,0 e 2,0.

Para a determinação do ponto de solubilidade máxima ((S)-FIGURA 5) da matéria ativa na solução aquosa, pesou-se em tubo de ensaio uma determinada quantidade de matéria ativa

(C/T) e titulou com solução aquosa até que a solução mudasse de aspecto, passando de turva a límpida.

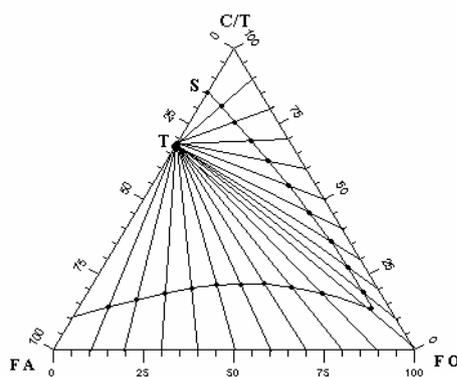
#### 4.4. Obtenção dos Sistemas Microemulsionados

Os sistemas utilizados na obtenção da microemulsão foram compostos por quatro constituintes, ou seja, tensoativo (OAS), cotensoativo (butanol), fase aquosa (água destilada) e fase oleosa (óleo diesel). Manteve-se a relação cotensoativo/tensoativo (matéria ativa) constante para que a representação pudesse ser feita em diagramas pseudoternários.

Para a construção do diagrama (FIGURA 5) tomou-se um ponto constituído de matéria ativa e solução aquosa contendo 10% a mais de solução aquosa que o ponto S, que será denominado de ponto de titulação (T). Esta solução deve ser feita em maior volume, pois será utilizada para titular misturas de C/T-óleo e água-óleo.

A titulação é feita adicionando-se a solução aos sistemas até que se tornem límpidos. Efetua-se a pesagem do recipiente com o propósito de obter a quantidade de solução titulante adicionada.

Os pontos do diagrama correspondentes aos limites da região de microemulsão são obtidos através do cálculo das frações mássicas para cada constituinte e os diagramas pseudoternários foram obtidos utilizando o programa computacional Grapher (Versão 1.28).



**Figura 5 – Diagrama Pseudoternário mostrando os Pontos de Solubilização (S) e Titulação (T) e as Misturas C/T-FO e FA-FO que Serão Tituladas para a Obtenção da Região de Microemulsão**

## **4.5. Caracterização do Solo**

O solo utilizado nessa etapa foi coletado ao redor da lagoa de estabilização de Guamaré/RN. A amostra bruta foi inicialmente passada em peneira de 9 mesh e o material passante foi coletado e separado para realização de todos os ensaios de caracterização.

As caracterizações física e química realizadas foram: densidade, diâmetro médio da partícula, pH, umidade, argila, silte, areia fina, areia média, areia grossa e capacidade de retenção de água.

### **4.5.1. Densidade do Solo**

Determinou-se com precisão o volume do picnômetro. Este foi lavado com água destilada e secou-se a sua superfície externa. Colocou-se cuidadosamente no seu interior cerca de 3 g do material sólido, determinando-se sua massa com precisão. Colocou-se água até cerca da metade do volume do picnômetro e mergulhou-o em um béquer contendo água destilada em ebulição para remover as bolhas de ar que ficaram aderidas à superfície do sólido. Esfriou-se o picnômetro mergulhando-o em um béquer com água à temperatura ambiente durante 10 minutos e trocando-se a água do béquer algumas vezes. Retirou-se o picnômetro do béquer, completou-se o seu volume com água destilada e secou a sua superfície externa. Pesou-se o picnômetro contendo a água e o sólido e determinou-se a massa de água por diferença. O volume de água foi determinado dividindo-se a sua massa por sua densidade. O volume de sólido foi determinado como a diferença entre o volume do picnômetro e o volume de água. Determinou-se a densidade do sólido dividindo-se a sua massa pelo seu volume. (Silva, 2002).

### **4.5.2 Textura do Solo**

A textura do solo afeta a permeabilidade, teor de umidade e a densidade bulk do solo. Por exemplo, solos que tendem a se aglomerar (como argilas) são difíceis de aerar e resultam em baixas concentrações de oxigênio. É também difícil de distribuir uniformemente os nutrientes através desses solos. Eles também retêm água por extensos períodos após uma eventual precipitação.

### **4.5.3. pH**

Para determinação do pH real do solo, colocou-se em béquer de 100 ml 23,5 g de solo pesado em balança analítica e com auxílio de proveta de capacidade 100 ml transferiu-se 80 ml de água. Agitou-se a amostra com bastão de vidro e deixou-se em repouso por uma hora. Decorrido este intervalo de tempo, agitou-se a amostra com bastão de vidro e mergulhou-se o eletrodo na suspensão homogeneizada e procedeu-se a leitura do pH por meio de potenciômetro digital (marca DIGIMED). Para determinação do pH potencial seguiu-se esta mesma metodologia substituindo-se a água por uma solução de KCl 1 N, conforme descrito no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997).

### **4.5.4. Umidade**

Para a determinação do teor de umidade total do solo, utilizou-se a metodologia descrita no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997), obtendo-se:

$$\% \text{ umidade total} = ((m_{\text{solo úmido}} - m_{\text{solo seco}}) / m_{\text{solo úmido}}) \times 100 \quad (3)$$

onde:

$m_{\text{solo úmido}}$  = massa de solo amostrada (g)

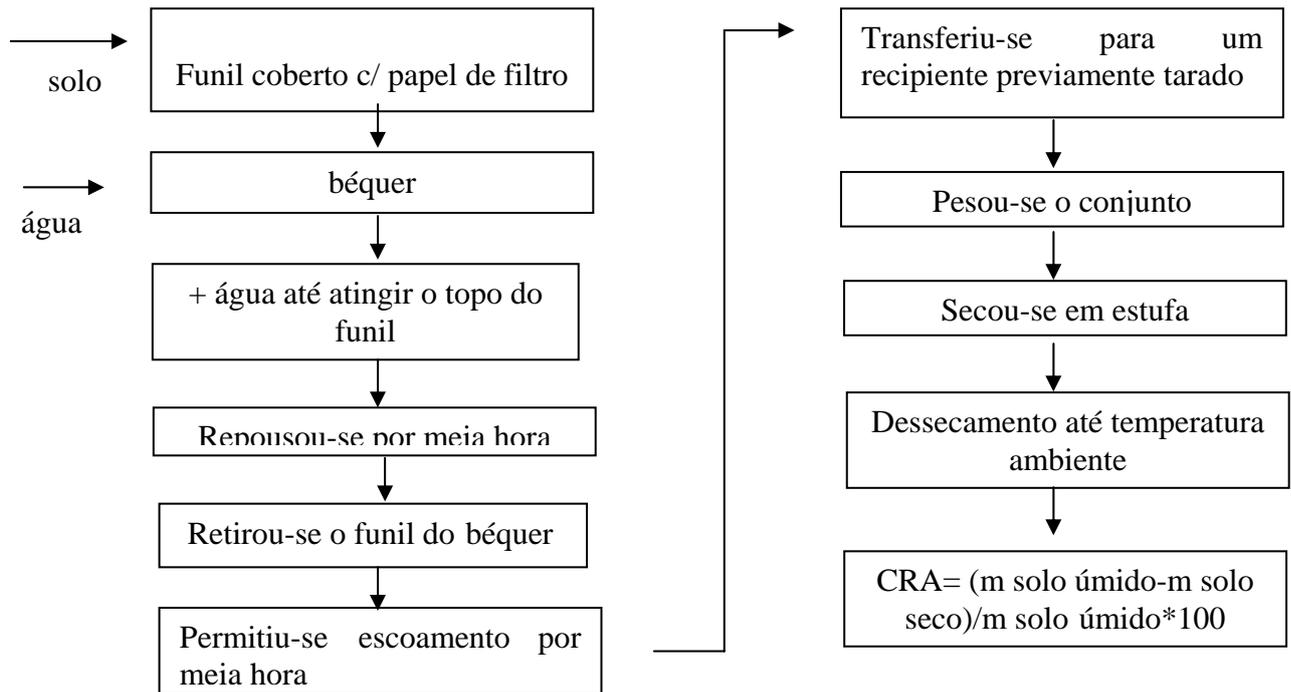
$m_{\text{solo seco}}$  = massa de solo obtida após secagem da amostra em estufa a 100°C por 48 horas (g)

### **4.5.5. Granulometria**

A distribuição granulométrica foi determinada no Laboratório de Tecnologia dos Materiais do DEQ/UFRN, utilizando um Granulômetro a Laser modelo 1180L do fabricante Cilas, tendo sido usado o programa The Particle Expert, com água como meio de dispersão. A classificação do solo foi feita seguindo-se norma ABNT NBR 7180

### **4.5.6. Capacidade de Retenção de Água**

O fluxograma abaixo (FIGURA 6) demonstra a metodologia de determinação da capacidade de retenção da água segundo o descrito no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997).



**Figura 6 – Fluxograma da Determinação da Capacidade de Retenção da Água**

#### **4.6. Contaminação “ex-situ” de Solos com Óleo Diesel**

Nesta etapa pretende-se tomar amostras de solos próximas a regiões de produção e beneficiamento de petróleo (Pólo de Guamaré) e contaminar o solo com o óleo diesel, para em seguida fazer o tratamento no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos do DQ/UFRN.

#### **4.7. Determinação das Concentrações de Óleo e Graxas**

Os métodos comumente utilizados para determinação do teor de óleo e graxa são: gravimétrico clorofórmio e Horiba. Para realização deste trabalho será utilizado o método clorofórmio. O método gravimétrico não será utilizado devido ao grande tempo necessário para se determinar a concentração em cada amostra e o método Horiba, a UFRN não dispões do equipamento.

### 4.7.1. Ensaios em Banho Finito

Os experimentos realizados em banho finito serão conduzidos em erlenmeyers de 250mL na temperatura ambiente (30°C).

Cada corrida será realizada com oito amostras contendo, em cada erlenmeyer, massas variáveis do solo contaminado com diesel e volume constante de 200mL de água. Logo após, os erlenmeyers serão levados ao Banho Dubnoff sobre agitação constante com a finalidade de atingir o equilíbrio. A mistura será deixada em repouso durante um tempo suficiente para que o óleo fique sobrenadando e haja total separação da água. Em seguida esta água, que passou será submetida ao processo de extração do óleo, e com isto a concentração de óleo extraído será determinada.

As capacidades de adsorção (q) serão calculadas utilizando a equação abaixo:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (4)$$

onde:

V - volume da solução utilizada (l);

C<sub>0</sub> - concentração inicial de óleo (mg/l)

C<sub>e</sub> - concentração de óleo no equilíbrio (mg/l)

W - massa do solo contaminado

### 4.7.2. Método Clorofórmio

A concentração do óleo presente na fase aquosa será determinada através de análises de absorvância utilizando o espectrofotômetro de UV-Visível, Modelo Cary do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos.

Inicialmente foi feita uma curva de calibração de absorvância versus concentração utilizando cinco concentrações diferentes de óleo conhecidas. O óleo diesel utilizado foi proveniente de Postos Comerciais de Gasolina. Estas concentrações variaram de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado para a extração foi o clorofórmio.

A absorvância usada no comprimento de onda de 262nm é comumente usada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (Apha, 1985; Henderson et. al, 1999). Baseado nisto, as análises de absorvância serão lidas neste comprimento de onda. Este

procedimento de execução terá a finalidade de padronizar a determinação do teor de óleo e graxa.

#### **4.7.2.1. Procedimento da Técnica**

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consiste em:

- 1 – Coletar 100mL da amostra
- 2 – Adicionar 10mL de solvente (clorofórmio)
- 3 – Agitar por 5 minutos
- 4 – Coletar a fase solvente, após separação de fase
- 5 – Leitura da absorbância, em 262nm, no espectrofotômetro
- 6 – Determinar a concentração do óleo através da curva de calibração

A definição da técnica de determinação do teor de óleo em amostras de solo contaminado com diesel baseou-se no estudo da quantidade de solvente utilizada na etapa de extração, no tempo de agitação e no comprimento de onda utilizado.

#### **4.7.2.2. Quantidade de Solvente**

Para verificar qual a quantidade de solvente suficiente para extrair todo o óleo da amostra, será feito um estudo da relação solvente: volume da amostra, onde esta relação será de: 0,1:1, 0,2:1, 0,4:1, 0,8:1 e 1:1. Serão coletados 100mL da amostra em um erlenmeyer e adicionaremos 10, 20, 40, 80 e 100mL do solvente (clorofórmio), respectivamente para cada tempo de agitação determinado.

#### **4.7.2.3. Etapa de Extração**

##### **- Tempo de agitação**

Para determinar-mos qual o melhor tempo de extração do óleo, estes serão variados em 5, 10, 15, 20 e 25 minutos.

##### **- Centrifugação**

Na etapa de extração do óleo após a separação das fases sempre ocorre a dispersão de gotas de água na fase solvente, tornando necessária à centrifugação da fase solvente que não haja interferência na leitura da absorbância no espectrofotômetro. As amostras seram

centrifugadas por 2 minutos antes da sua leitura. Neste tempo deve-se verificar que a fase solvente não deve estar turva, podendo com isto fazer a leitura.

- **Leitura da absorbância**

Henderson et. al (1999) mostrou que o comprimento de onda (262nm) media as faixas de C-H de aromáticos presentes e este comprimento será utilizado na leitura das amostras.

- **Curva de calibração**

Para determinar as concentrações de óleo presente nas amostras de água pela leitura da absorbância foi necessário fazer a curva de calibração. Esta curva foi traçada utilizando seis concentrações diferentes obtidas através da diluição da solução padrão. A solução padrão de 100ppm foi utilizada para preparar por diluição as soluções de 10, 40, 50, 80 e 200 ppm (FIGURA 11).

#### **4.8. Utilização e Avaliação de Sistemas Microemulsionados na Remediação “ex-situ” do Solo**

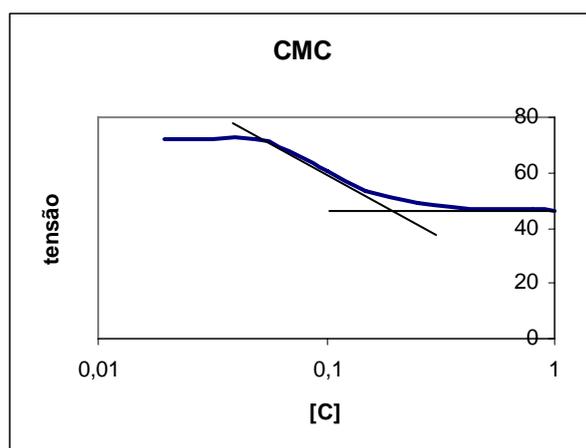
Nesta etapa serão utilizadas diversas microemulsões óleo-em-água, água-em-óleo e bicontínuas. Para avaliar o desempenho do agente lavante, será medido o teor de óleos e graxas antes e após a aplicação do sistema de tratamento.

### **5. Resultados e Conclusões**

#### **5.1 Determinação da Concentração Micelar Crítica**

Com o tensoativo obtido determinamos ser a CMC igual a 0,1808 mol/l através da interseção de duas retas no gráfico concentração versus tensão (FIGURA 7). Este valor nos indica que acima dessa concentração as propriedades físicas da solução, tais como condutividade elétrica e tensão superficial, mudam bruscamente.

Portanto como já foi dito a recuperação por tensoativo pode resultar de dois mecanismos distintos: um ocorre abaixo da CMC (mecanismo de empacotamento do solo) e outro ocorre acima (processo de solubilização).



**Figura 7 – Curva de Representação da Concentração Micelar Crítica**

## 5.2 Testes de Solubilidade

Nesta etapa foram realizados testes de solubilidade com os prováveis constituintes dos sistemas que serão estudados. Podemos verificar que a fase oleosa adotada no trabalho foi solúvel com os cotensoativos selecionados para estudo (TABELA 1) e a solubilidade entre os cotensoativos e as razões C/T estão demonstradas na tabela 2.

Baseado nos dados das tabelas 1 e 2 iremos trabalhar com o sistema: cotensoativo (butanol) e as razões C/T= 0,5; 1,0 e 2,0. Não iremos trabalhar com o pentanol e o octanol devido o ponto de solubilidade ter apresentado muito baixo e o dodecanol por não ter sido solúvel em nenhum cotensoativo.

Teste de solubilidade			
Fase oleosa	butanol	octanol	dodecanol
Óleo diesel	x	x	x

**Tabela 1 – Solubilidade entre diesel e cotensoativos**

Teste de solubilidade			
cotensoativos	razão C/T		
	0,5	1	2
butanol	x	x	x
pentanol	x	x	-
dodecanol	-	-	-

**Tabela 2 – Solubilidade entre cotensoativos e razão C/T**

### 5.3 Estudo da Razão C/T (cotensoativo/tensoativo)

Nesta etapa foram desenvolvidos os estudos da razão C/T (0,5; 1,0 e 2,0) que irá implicar na construção dos diagramas pseudoternário para os sistemas microemulsionados (FIGURA 8, 9 e 10). O nosso sistema é composto por tensoativo (OAS-óleo de algodão saponificado), cotensoativo (butanol), fase oleosa (óleo diesel) e fase aquosa (água destilada).

De acordo com as figuras abaixo, os três sistemas apresentaram região de microemulsão bem definida, mas o sistema ao qual iremos dar continuidade com outros experimentos é o de razão C/T=0,5 (FIGURA 8), pois será usada uma maior quantidade de tensoativo e uma menor de cotensoativo, onde o cotensoativo não deixa de ser um contaminante para o solo.

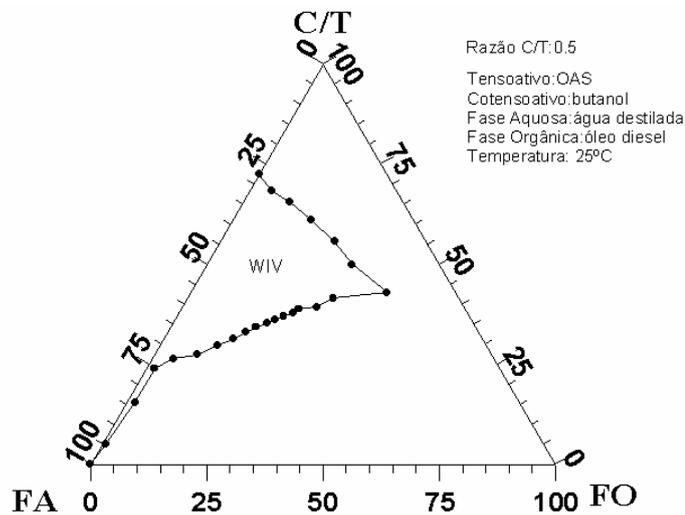


Figura 8 – Sistema 1: Região de Microemulsão (WIV) para Razão C/T=0,5

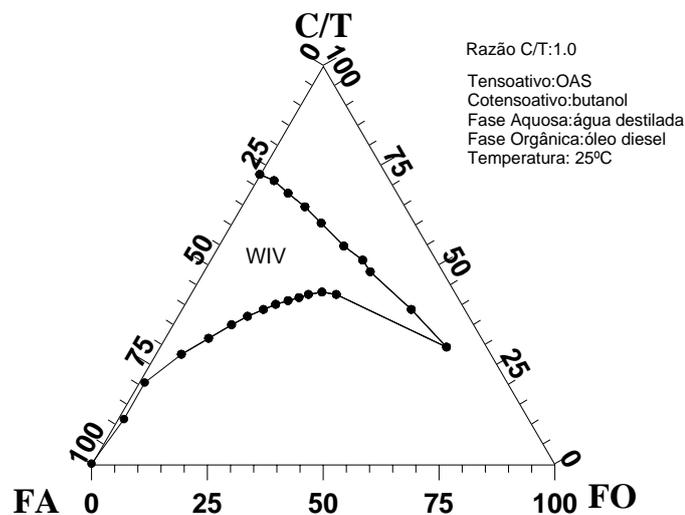


Figura 9 – Sistema 2: Região de Microemulsão (WIV) para Razão C/T=1,0

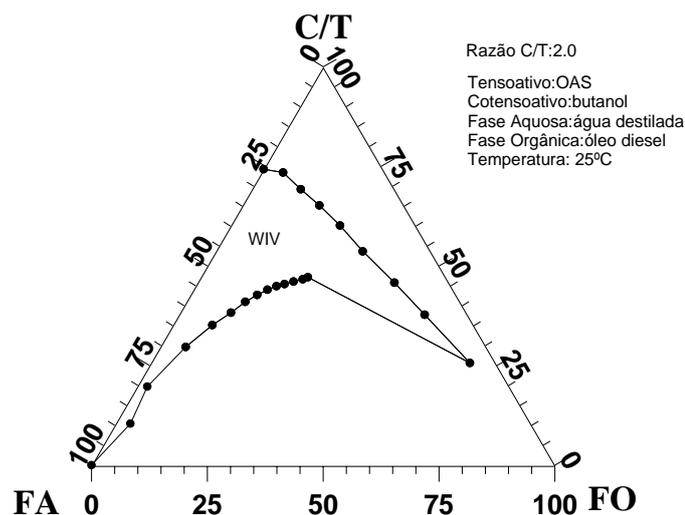


Figura 10– Sistema 3: Região de Microemulsão (WIV) para Razão C/T=2,0

### 5.4 Propriedades do Solo de Guimarães/RN

A TABELA 3 mostra os resultados obtidos na caracterização do solo de Guimarães/RN. Em relação à textura do solo, os resultados mostrados evidenciaram um maior teor de areia fina e areia média, cerca de 80% do teor total, o que confirma que o solo é de aspecto arenoso, de modo a possibilitar uma distribuição uniforme dos nutrientes, diferentemente de solos com um maior teor de argila (solo argiloso), que tendem a se aglomerar, afetando a permeabilidade do solo e a distribuição uniforme dos nutrientes. A densidade do solo também foi considerada satisfatória, pois solos muito densos dificultam os processos de aeração.

Parâmetro	Resultado	Unidade
Densidade	2,35	g/cm <sup>3</sup>
Diâmetro médio de partícula	639,31	µm
pH real	7,99	Adim.
pH potencial	6,76	Adim.
Umidade	2,1	%
Argila	3,53	%
silte	10,19	%
Areia fina	35,62	%
Areia média	45,89	%
Areia grossa	4,77	%
Capacidade de Retenção de Água	27,33	%

Tabela 3 – Propriedades do solo de Guimarães

## 5.5 Determinação da Curva de Calibração

Nessa etapa foram feitas as curvas de calibração (FIGURA 11) para determinar as concentrações de óleo presente nas amostras de água pela leitura da absorbância. Estas curvas foram traçadas utilizando seis concentrações diferentes obtidas através da diluição da solução padrão. A solução padrão de 100ppm foi utilizada para preparar por diluição as soluções de 10, 40, 50, 80 e 200ppm.

Durante a obtenção da curva de calibração foi observado picos nos comprimentos de onda de 245 e 262 nm, sendo que neste trabalho iremos utilizar o comprimento de onda 262nm nas leituras de nossas amostras devido a bibliografia seguida de Henderson et. al (1999) nos mostrar que o comprimento de onda (262nm) media as faixas de C-H de aromáticos presentes.

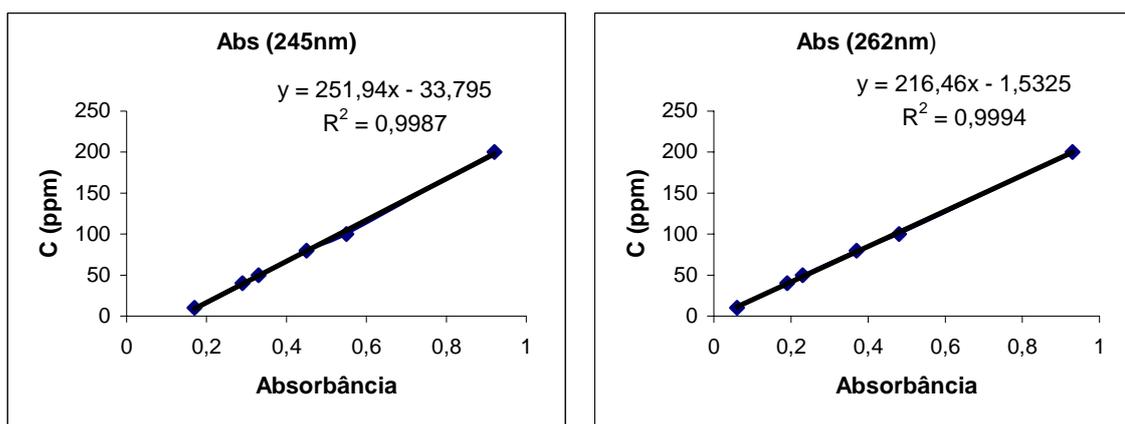


Figura 11– Curvas de Calibração

## 5.6 Avaliação de Sistemas Microemulsionados na Remediação do Solo Contaminado

Nesta etapa era para ter sido avaliado o desempenho do agente lavante na remoção do solo contaminado com óleo diesel através do tratamento em banho finito. Sendo que, devido a alguns problemas, essa etapa não foi possível ser realizada por completo e está sendo dada continuidade por uma aluna de Mestrado.

Inicialmente, tomou-se amostras de solos próxima as regiões de produção e beneficiamento de petróleo (Pólo de Guamaré) e contaminou o solo com óleo diesel com

razões (óleo/solo) distintas. Foi iniciado os ensaios em banho finito, mas as massas variáveis do solo contaminado com diesel, quantidade de solvente e tempo de agitação usado nos experimentos não estavam possibilitando fazer as leituras de concentração de óleo presente na fase aquosa através da análise de absorbância. Sendo assim, a nova etapa que se procedia eu não mais participei, onde foi dada continuidade de novos estudos nas análises para determinar onde estava o erro.

## 6. Bibliografia

- APHA American Public health Association.** *Standard Methods for examination of water and wastewater*, 16<sup>th</sup> Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, pp. 498-499. APHA, Washington, D.C, 1985.
- CLAUDE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZRADBA, A.; TOURAUD, D.** *Microemulsion Systems: Water / Ionic Surfactant / Alkanol / Hydrocarbon Systems: Influence of Certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms-of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media*. New York: Marcel Dekker, Inc, 1987.
- CURBELO, F. D. S.** *Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada*. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.
- DELNUNZLO, M.J.** *Tensoativos e suas aplicações básicas. Aerosol & Cosméticos*, pp. 14-22, 1990.
- DESHPANDE, S.; SHIAU, B.J.; WADE, D.; SABATINI, D.A.; HARWELL, J.H.** *Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing*. *Water Research: Elsevier Science Ltd*, V. 33, No. 2, 351-360, 1999.
- DUARTE, L.J.N.** *Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais*. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2001.
- EMBRAPA.** *Manual de Métodos e Análises de Solos*. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2<sup>a</sup> Edição, Rio de Janeiro, 1997
- HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D.** *Potencial impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North sea oil platforms*, *Marine pollution Bulletin*, vol. 38, nº 12, pp. 1141-1151, 1999.
- HOAR, T.P.; SCHULMAN, J.H.** *Nature*, Londres: V.152, p. 102, 1943
- MITTAL, K.L.** *Solution chemistry of surfactants*. V.1, 1<sup>a</sup> Edição, New York, Plenum Press, 1979.
- MORRETO, E.; FETT, R.** *Óleos e Gorduras Vegetais*. 2<sup>a</sup> Edição, Florianópolis: Editora da UFSC, 1989.
- MOURA, M.C.P.A.** *Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos*. Tese de Doutorado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2001.
- OUYANG, Y.; MANSELL, R. S.; RHUE, R. D.** *Flow of gasoline-water microemulsion in saturated soil column*. *Ground Water*. V.33, Nº 3, p 399-406, 1995.
- PRINCE, L.M.** *Microemulsion: Theory and Practice*. New York: Academic Press, 1977.

**ROSEN, M.J.**. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., USA, 1989.

**SCHULMAN, J.H.; ROBERTS, T.S.**. *Trans Faraday Soc.*, N° 42B, p. 165, 1976. In: ROBB, I.D.: *Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1982.

**SCRIVEN, L.E.**. *Nature*. N°263, p.123, 1976, in: ROBB, I.D.: *Microemulsion*. 1ª Ed., New York: Plenum Press, 1982.

**SILVA, E. P.** *Determinação de Propriedades de Pastas de Cimento e de Géis de Fraturamento*. Relatório de Estágio Supervisionado. Departamento de Engenharia Química. UFRN. 2002.

**WILSON, J. L.; CONRAD, S. H.; MASON, W. R.; PEPLINSKI, W.; HAGEN, E.** *Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks, and the disposal of hazardous wastes in groundwater*. Dept. of Geoscience & Geophysical Research Center, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, NM 87801. EPA/ 600/ 6-90/ 004.

---

---

**Anexo I**

**RELATÓRIO DE ESTÁGIO  
SUPERVISIONADO**

---

---



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**DEQ 330 – ESTÁGIO SUPERVISIONADO**  
**OXITENO NORDESTE S/A – CAMAÇARI/ BA**



**ESTÁGIO SUPERVISIONADO**  
**MONITORAMENTO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS,**  
**RESÍDUOS SÓLIDOS E EMISSÕES ATMOSFÉRICAS**



**OXITENO**

**Aluna/Estagiária**

**Valdêmia Silva de Araújo**

**Professor Orientador**

**Carlson P. de Souza - UFRN**

**Supervisores**

**Cristiane Carneiro P. da Cunha - OXITENO**

**Afonso Guedes Alvarenga - OXITENO**

**Salvador/BA**

**Setembro de 2004**

*“Saímos pelo mundo em busca de nossos sonhos. Os extremos nos afastam do caminho, mas a certeza de que um dia nos encontraremos nos dá força para continuar lutando, pois quando trilhamos o caminho escolhido em busca de plenitude todo o universo conspira para isso”.*

---

**VALDÊMIA SILVA DE ARAÚJO**

**MONITORAMENTO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS,  
RESÍDUOS SÓLIDOS E EMISSÕES ATMOSFÉRICAS**

Este relatório é parte integrante dos requisitos necessários para a conclusão da Disciplina DEQ 330 do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte para obtenção do título de Engenheiro Químico.

**Orientação: Professor Dr Carlson P. de Souza – UFRN**  
**Química Industrial Cristiane Carneiro P. da Cunha – OXITENO**  
**Líder da Célula Produtora Afonso Guedes Alvarenga - OXITENO**

---

## AGRADECIMENTOS

O meu primeiro agradecimento e muito especial é a Deus por me prover a vida.

Agradeço à minha família e em especial às pessoas que mais amo e de uma imensa importância na minha vida, os meus PAIS, Valdir e Arquidêmia e meu IRMÃO, Valdiery, pelo apoio incondicional que sempre me deram e até na hora que resolvi sair de casa para estagiar em outro estado. Sei que estão orgulhosos de mim por ter concluído mais esta fase da minha vida, e esta vitória não é só minha e sim, de todos nós. Especialmente quero agradecer-los por ter suportado os encargos dos meus estudos, e pela confiança que em mim depositaram ao longo dos meus anos de vida, sei que é a vocês, que devo o fato de ser aquilo que sou hoje. Sem vocês não teria chegado aqui. Obrigado!

Não poderia esquecer de agradecer à família Lemos, uma nova família que fiz durante o estágio em Salvador, que me acolheu de braços abertos, aconselhou-me e me deu atenção nos momentos que me senti só, sem o colo dos meus pais.

Este relatório não teria se realizado se não fosse o apoio de duas instituições às quais pertenci: a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, a qual me concebeu os conhecimentos técnicos e ética profissional e à Oxiteno Nordeste S/A – Camaçari/ BA a qual me possibilitou acrescentar noções de funcionamento e organização de uma empresa de grande porte, aplicar os conhecimentos adquiridos no curso de graduação de Engenharia Química, além de me integrar à realidade industrial enfrentada por um Engenheiro Químico no exercício de sua profissão. Às duas instituições meu reconhecimento e agradecimento pela ajuda à concretização do meu curso de graduação.

Especificamente, agradeço aos amigos do Núcleo de Produção da Oxiteno – Cristiane Carneiro P. da Cunha, Afonso Guedes Alvarenga, Antônio Jorge Borges da Silva, Caio César Carlos Costa, Renato Gomes e Souza, Willian de Sá Novaes, Hidalgo Pereira de Assis Santos, George Aguiar da Silva que de algum modo dedicaram algum do seu tempo no apoio ao meu estágio e na elaboração deste relatório.

Agradeço os funcionários da Oxiteno e, em especial, Lindalva, que tão bem me receberam e me acompanharam ao longo do estágio, tornando a integração e o ambiente de trabalho o melhor possível.

Desejo expressar um agradecimento especial ao Professor José Romualdo que se dedicou de forma intensa na aquisição deste estágio e a meus orientadores, o Professor Carlson P. de Souza e a Química Industrial Cristiane Carneiro P. da Cunha, pela serenidade e competência nas várias trocas de idéias sobre os temas tratados neste relatório.

---

Fico também muito grata, ao Departamento de Engenharia Química (UFRN) e em especial aos professores Afonso Avelino, Maria Carlenise, Margarida Maria e Márcia Duarte que durante minha formação acadêmica dedicaram seu precioso tempo e paciência na orientação de trabalhos científicos, compartilhando não só suas experiências como também suas valiosas amizades, a vocês o meu muito obrigado.

A ANP, através da comissão gestora do PRH-14, pelo apoio financeiro que me foi concedido através do projeto de pesquisa que participei ao longo do curso.

Aos companheiros de moradia, Felipe, Marina e Luiz pela amizade e pelos momentos de descontrações que me ajudavam a amenizar a saudade de estar longe das pessoas especiais de minha vida.

Os meus sinceros agradecimentos as minhas amigas (os) Andresa Kelly, Virlane, Cléo, Priscilla, Elizangêla, Huganisa, Marina Rabelo, Walanne, Veruska, Aninha, Alexandre, Clóvis pelos momentos de desabafos, farras e momentos de alegrias compartilhados. Aos meus amigos Márcio, Kalyanne e Wagner pelas dúvidas tiradas antes das provas, encontros, conversas e fofocas compartilhadas, vão ficar meus sinceros agradecimentos e uma grande saudade dos nossos momentos de descontrações. Adoro vocês!

A todos citados acima e a outros que não aparecem de forma explícita, mas que sempre serão reconhecidos, deixo o meu muito obrigada, pois vocês fizeram parte dos meus sonhos.

**A todos, os meus sinceros agradecimentos!**

---

## SUMÁRIO

Resumo.....	01
1.0 Introdução.....	02
2.0 Histórico da Empresa.....	03
3.0 Fundamentação Teórica.....	10
3.1 Principais Produtos da Oxiteno.....	10
3.1.1 Óxido de Etileno.....	12
3.1.2 Reação de Etilenoglicol.....	13
3.1.3 Reação de Etanolaminas.....	14
3.1.4 Reação de Éteres Glicólicos.....	15
3.1.5 Reação de Etoxilados.....	16
3.2 Sistema de Qualidade da Oxiteno.....	17
3.2.1 Política de Saúde, Segurança e Meio Ambiente.....	18
3.2.2 SA 8000- Princípios de Gestão.....	19
3.2.3 ISO 14000.....	20
3.3 Efluente Industrial.....	21
3.3.1 Efluente Líquido.....	21
3.3.2 Resíduos Sólidos.....	25
3.3.3 Emissões Fugitivas.....	28
3.3.4 Emissões Atmosféricas.....	29
3.3.5 Águas Subterrâneas.....	30
4.0 Atividades Realizadas.....	32
4.1 Treinamentos.....	32
4.2 Coleta Seletiva e Reciclagem.....	33
4.2.1 Objetivo.....	33
4.2.2 Procedimentos.....	33
4.2.3 Tópicos Abordados.....	33
4.3 Banco de Dados.....	34
4.4 Monitoramento da Rede de Efluentes.....	34
4.4.1 Efluente Líquido.....	34
4.4.2 Resíduos Sólidos.....	37
4.4.2.1 Introdução.....	37
4.4.2.2 Objetivo.....	37
4.4.2.3 Procedimento.....	37
4.4.2.4 Classificação dos Resíduos.....	38
4.4.3 Emissões Atmosféricas.....	41
5.0 Conclusões.....	43
6.0 Referências Bibliográficas.....	44
7.0 Anexos.....	45

---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição da Capacidade de Produção da Oxiteno Camaçari.....	04
Tabela 2 - Etapas do Processo de Produção da Indústria.....	11
Tabela 3 - Contribuições para o Efluente da Petroquímica.....	30
Tabela 4 - Frequência de Análise do Efluente Inorgânico.....	35
Tabela 5 - Frequência de Análise do Efluente Orgânico.....	36

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo Organizacional em Células de Trabalho.....	07
Figura 2 - Esquema de Formação dos Etilenoglicóis.....	13
Figura 3 - Esquema de Formação das Etanolaminas.....	14
Figura 4 - Esquema de Formação dos Éteres Glicólicos.....	15
Figura 5 - Itens com Produtos da Oxiteno.....	17
Figura 6 - Sistema de Qualidade da Oxiteno.....	18
Figura 7 - Caixas de Passagem dos Efluentes da Oxiteno.....	22
Figura 8 - Tanque de Neutralização do Efluente Orgânico.....	23
Figura 9 - Emissário Submarino.....	25
Figura 10 - Coletores para Coleta Seletiva.....	26
Figura 11 - Área de Estocagem Temporária dos Resíduos.....	27
Figura 12 - Fonte de Emissão Atmosférica.....	30
Figura 13 - Fonte de Medição de Águas Subterrâneas da Oxiteno.....	31

---

## **RESUMO**

O Estágio Supervisionado além de ser exigida como uma disciplina para a conclusão do curso e obtenção do título de Engenheiro Químico da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tem como objetivo oferecer ao graduando a oportunidade de vivenciar na prática os conceitos adquiridos durante sua vida acadêmica, ampliando seus conhecimentos profissionais antes de encarar a realidade do primeiro emprego. O presente relatório tratará de apresentar as atividades desenvolvidas durante o Estágio Supervisionado realizado na indústria Oxiteno Nordeste S/A no Pólo Petroquímico de Camaçari, localizada na Rua Benzeno, 1065, em Camaçari/BA, durante o período de 10/05/2004 a 10/09/2004 e foi orientado pelo professor Dr. Carlson P. de Souza – UFRN e pela Química Industrial Cristiane Carneiro P. da Cunha - OXITENO. As atividades desenvolvidas durante o Estágio Supervisionado foram as seguintes: controle e monitoramento da rede de efluentes líquidos, resíduos e emissões atmosféricas; inspeções das plantas; realização de treinamento para os funcionários da Oxiteno e empresas contratadas e classificação dos resíduos gerados pela empresa, segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004 – Classificação de Resíduos.

## **1.0 INTRODUÇÃO**

---

Prevenir e controlar a poluição decorrente do funcionamento das indústrias é, atualmente, um dos mais delicados problemas da nossa sociedade.

A relação entre o setor industrial e o meio ambiente nem sempre tem sido fácil. Com efeito, a atividade encontra-se inevitavelmente associada a uma certa degradação da qualidade do ambiente, uma vez que não existem processos industriais que sejam totalmente limpos. Os impactos ambientais decorrentes das emissões industriais variam com o tipo da indústria, matérias-primas utilizadas, produtos fabricados, substâncias produzidas e com os próprios processos de fabricação.

A proteção do ambiente é, efetivamente, um fator de competitividade industrial para as empresas. Neste sentido, e para garantir a vantagem competitiva, é importante que as indústrias assegurem a adequação dos seus processos produtivos às normas ambientais, investindo em tecnologias para redução dos efluentes líquidos, gasosos e sólidos.

Neste contexto, a empresa Oxiteno está empenhada de forma a minimizar tais impactos com ações como: as doações de resíduos (papel, plásticos, cartuchos de impressoras, todos os tipos de lâmpadas entre outros tipos de materiais) para reciclagem, procurando novas rotas tecnológicas para a redução de efluentes e de emissões atmosféricas provenientes das atividades industriais.

A Oxiteno é uma das maiores empresas privadas da América do Sul e atua nos setores Químico e Petroquímico, sendo a única produtora brasileira de Óxido de Etileno e seus derivados como, etilenoglicóis, etanolaminas e éteres glicólicos.

O estágio teve basicamente como objetivo acompanhar o processo produtivo da indústria com seus procedimentos e seguranças, consolidar conhecimentos relativos à área de segurança industrial e meio ambiente, execução de tarefas como: controle e monitoramento da rede de efluentes líquidos, resíduos e emissões atmosféricas; inspeções das plantas e realização de treinamento para os funcionários da Oxiteno e empresas contratadas.

## **2.0 HISTÓRICO DA EMPRESA**

---

A Oxiteno foi fundada em 14 de Outubro de 1970, resultado de uma associação de grupos privados nacionais, e é controlada pelo Grupo Ultra. Hoje, a Oxiteno é uma das poucas grandes empresas do setor Químico com capital 100% nacional.

A iniciativa, ao final da década dos anos 60, de produzir Óxido de Eteno (OE) e seus derivados, conflitava com os interesses da Shell, então o maior fabricante de OE no mundo, que se dizia interessada em construir uma fábrica no Brasil e menosprezava a capacidade do grupo brasileiro de construir e operar uma “planta” com tecnologia deveras complexa.

Com o sucesso da implantação de sua primeira fábrica, dentro do prazo e do orçamento, a Oxiteno inicia suas operações em 07 de dezembro de 1973, produzindo pela primeira vez o OE no país, mas, já pensando em crescer, posicionou-se politicamente como única empresa do pólo petroquímico de São Paulo favorável à construção de um novo complexo petroquímico, no caso, na Bahia, ao invés da expansão do pólo paulista. Por isso sofreu pesadas críticas de suas congêneres, mas que em nada mudaram a sua forma de pensar e, nesta oportunidade, a empresa Oxiteno passou a influenciar a política oficial do setor petroquímico, através do seu Presidente.

Apenas três anos após a sua fundação, a Oxiteno inaugurava sua primeira unidade industrial, integrando o Pólo Petroquímico no município de Mauá (SP), com cerca de 130.000 m<sup>2</sup>, com capacidade inicial de produção de 70.000 t/ano, passando a atender ao mercado interno, até então abastecido pelas importações.

Uma das maiores empresas privadas da América do Sul, a Oxiteno atua nos setores Químico e Petroquímico, sendo a única produtora brasileira de Óxido de Eteno e seus derivados como, etilenoglicóis, etanolaminas e éteres glicólicos.

Hoje, esse complexo estende-se até Camaçari, na Bahia, onde ocupa uma área de 100.000 m<sup>2</sup>. Engloba também as unidades de Tremembé (SP) e Triunfo (RS), tendo a sua Administração Central localizada em São Paulo.

A TABELA 1 apresenta a matriz de distribuição da capacidade de produção anual de óxido de etileno e seus derivados praticada pela Oxiteno Camaçari.

**TABELA 1 - Distribuição da Capacidade de Produção da Oxiteno Camaçari**

Unidades	Capacidade de Produção (t/ano)
Óxido de Etileno	<b>260.000</b>
Etilenoglicóis	<b>285.000</b>
Etanolaminas	<b>45.000</b>
Éteres Glicólicos	<b>25.000</b>
Etoxilados	<b>100.000</b>

Com um trabalho de equipe harmônico e perfeitamente integrado aos objetivos do Brasil de reduzir importações e conquistar autonomia tecnológica, a Oxiteno produz mais de 400 mil toneladas por ano, exporta para mais de 40 países, atendendo a mercados como o Japão, Estados Unidos, Canadá e Europa. Isto comprova o alto padrão de qualidade dos produtos Oxiteno.

A Oxiteno atende a mais de 30 segmentos do mercado, destacando-se os de agroquímicos, alimentos, cosméticos, couros, detergentes, embalagens para bebidas, fios e filamentos de poliéster, fluidos para freios, petróleo, tintas e vernizes.

A entrada em operação da Oxiteno Nordeste exigiu que a área comercial da companhia exportasse os excedentes de glicóis, permitindo-lhe passar a ser considerado mais um *player* no mercado mundial destes produtos.

A indústria adota o Modelo Organizacional em Células de Trabalho (Figura 1). Como benefícios deste Modelo destacam-se a ampliação da agilidade no atendimento das necessidades e expectativas de nossos clientes, aumento de capacitação para absorver e entender com rapidez mudanças tecnológicas e tendências de mercado, redução dos níveis hierárquicos e maior participação dos funcionários nos processos decisórios e compartilhamento das informações. Estas Células de Trabalho são formadas por grupo de pessoas interdependentes trabalhando em conjunto e de forma contínua, com atribuições e responsabilidades compartilhadas, visão generalista, objetivo comum, valorização do trabalho do outro e da equipe e liderança compartilhada.

- **Célula Gestora**

A Célula Gestora realiza uma gestão integrada da Unidade com as seguintes atribuições:

- Participar da execução do Planejamento Estratégico;
- Desenvolver Programas Institucionais;
- Gerir Sistemas da Qualidade e SSMA – Saúde, Segurança e Meio Ambiente;
- Desenvolver e manter interação com a Comunidade Externa e demais empresas do Complexo, participando do Plano de Auxílio Mútuo – PAM e Plano de Auxílio Médico Emergencial – PAME;
- Gerir serviços de apoio nas áreas de Segurança Patrimonial, Transporte e Alimentação;
- Administrar a política de Benefícios e gerir o cumprimento da Legislação Trabalhista e Previdenciária;
- Manter a interação dos processos da Unidade com as áreas de RH e Sistemas, buscando suporte e assessoramento nas definições das estratégias;
- Gerir Programas de Controle Médico, Saúde Ocupacional, Condições e Qualidade do Ambiente de Trabalho.

- **Célula de Suporte**

Agrega as antigas funções de executar e planejar e serviços de Manutenção de Mecânica, Elétrica, Instrumentação e Serviços Complementares (Civil, Pintura Industrial, Andaimos, Isolamento Térmico, Carpintaria) e de Conservação, Limpeza e Jardinagem, Controle de Almoxarifado, Inspeção de Equipamentos, Implantação de Novos Projetos e Contratações. Através do modelo de Célula de Trabalho, suas atividades são as seguintes:

- Disponibilizar máquinas e equipamentos para garantir continuidade operacional;
- Planejar e executar serviços de manutenção;
- Contratar serviços de terceiros para suporte;
- Administrar Almoxarifado local;
- Gerir Serviços Complementares de conservação, limpeza e jardinagem;

- **Célula de Demanda**

Agrega as antigas funções de Escrituração Fiscal, Faturamento, Movimentação de Produtos, Carretas de Óxido e Atendimento ao Fisco. Com o modelo de Célula de Trabalho, realiza as seguintes atividades:

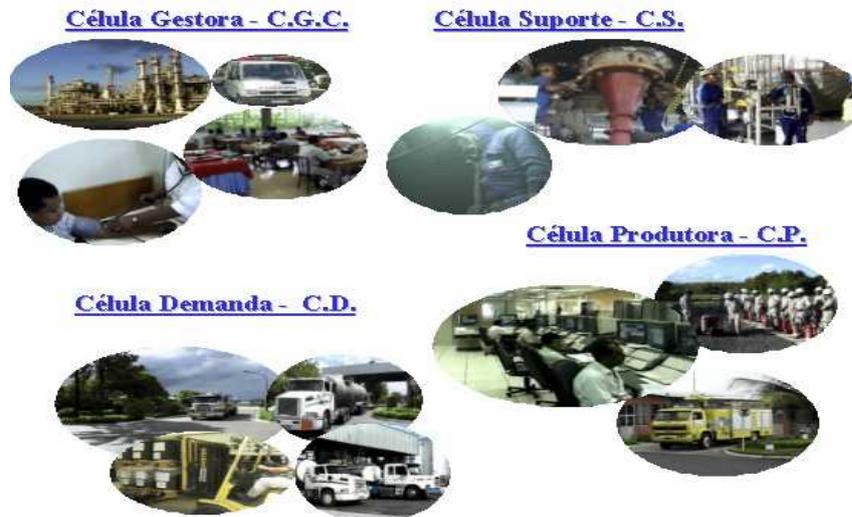
- Realizar acabamento e entrega;
- Efetuar carregamento de carga seca e entrega granel conforme programação de vendas;
- Escrituração fiscal (entradas, saídas e fretes);
- Cumprimento à Legislação;
- Atendimento ao Fisco;
- Transporte de Óxido de Eteno;
- Recebimento de matérias primas;
- Faturamento.

- **Célula Produtora**

Agrega as antigas funções de Operação, Laboratório, Processo, Segurança Industrial, Higiene e Meio Ambiente e Planejamento e controle de Produção. Com o modelo de Célula de Trabalho, executa as seguintes funções:

- Produzir;
- Controlar efluentes;
- Monitorar o desempenho das unidades contínuas e semicontínuas;
- Gerir estoques e necessidades de insumos;
- Controlar a produção garantindo a qualidade dos produtos e a segurança operacional;
- Gerir o Laboratório de Controle de Qualidade;
- Segurança Industrial, Higiene e Meio Ambiente;

- Planejamento e Controle da Produção;



**FIGURA 1 - Modelo Organizacional em Células de Trabalho**

As regras básicas de um bom comerciante são seguidas pela Oxiteno: Constância na Qualidade dos Produtos; Pronto Atendimento às Solicitações; Pontualidade nas Entregas; Assistência Técnica Participativa na Solução dos Problemas de Aplicação (não só de seus produtos), de modo a torná-la um fornecedor confiável de primeira grandeza.

No que se refere à política de preços e de apuração dos custos, foram anos muito difíceis para se firmar algo de concreto, visto a contínua escalada inflacionária que não permitia estabelecer-se um referencial para aferição do desempenho das operações da Companhia, em toda sua abrangência.

Com a entrada em operação da Oxiteno em Camaçari, face à sua sobrecapacidade de produção em relação à demanda do mercado interno, a área comercial passou a atuar mais firmemente no mercado externo para venda dos excedentes de derivados de OE, com resultados minimamente positivos. No entanto, esta estratégia projetou a Oxiteno no mercado internacional como um fornecedor confiável e tradicional, permitindo-lhe adquirir a tão necessária experiência em comércio exterior, conhecendo suas manhas e desenvolvendo seus canais de escoamento.

Desta forma, a passagem para uma situação de mercado aberto, a partir de março de 1990, não representou nenhum trauma e descontinuidade para os negócios da Companhia, antes pelo contrário, revelou em situações de câmbio realistas, uma empresa competitiva com os produtos

importados e, mais ainda, não fosse a excessiva carga tributária que recai sobre as indústrias brasileiras.

A fusão dos negócios químicos e petroquímicos do Grupo Ultra na Oxiteno trouxe sinergismos aos negócios, mas também maior abrangência e complexidade à atuação comercial, que foram inteiramente dominados nos primeiros anos pós-fusão. Várias transformações foram introduzidas no sentido de conferir maior agilidade e eficácia de serviços no atendimento ao mercado.

Somente em 1984, quando as atividades se intensificaram, o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento com instalações específicas, inclusive voltadas para o desenvolvimento de catalisadores, foi inaugurado, merecendo ser destacado o apoio financeiro da FINEP.

Nesta ocasião, a área de P&D foi organizada tendo um Plano Plurianual de P&D, correlacionado à estratégia comercial da Oxiteno, dispondo de recursos orçamentários e equipe própria. Isso até outubro de 1990, quando a crise forçou a uma redução drástica da ordem de uns quarenta por cento dos gastos em P&D.

Para muitos que ainda se perguntam se gastos com desenvolvimento de tecnologia têm retorno, na Oxiteno tem-se uma relação de projetos, alguns até hoje em operação, com tecnologia desenvolvida internamente, contribuindo, ano após ano, com margens positivas para a lucratividade da empresa.

Como exemplos, alguns projetos podem ser citados:

- Desenvolvimento do Processo de Produção de Éteres Isobutil Glicólicos e Éteres Metil Glicólicos na unidade de Éteres (Mauá e Camaçari);
- Desenvolvimento do Processo e Construção da Unidade de Acetato do Éter do Mono Etileno Glicol e de outros Acetatos (Mauá);
- Desenvolvimento do sistema de reação das Etanolaminas (objeto de patente) e Construção da Unidade na fábrica da Bahia;
- Desenvolvimento de Fluido de Freios e de Arrefecimento;
- Aperfeiçoamento da Tecnologia de Metil-Etil-Cetona;
- Desenvolvimento do Catalisador em uso na planta do Sul;
- Processo ex-situ de Regeneração do Catalisador de Hidrotratamento em uso nas Refinarias de Petróleo;
- Cooperação Tecnológica com o CENPES;
- Processo de Produção de Catalisadores para Dessulfurização.

A capacidade em P&D associada à de Engenharia de Processo e Básica, tem permitido à Oxiteno executar muitos projetos que dificilmente seriam implantados caso não houvesse essa capacitação interna.

Por último, a venda da tecnologia das Etanolaminas para a empresa petroquímica do IRÃ, cuja unidade entrou em operação com sucesso, projetou a Oxiteno no cenário petroquímico nacional como tecnologicamente avançada e em 2003 a Oxiteno entra no mercado mexicano com a compra da Canamex.

## **3.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

---

### **3.1 Principais Produtos da Oxiteno**

A etimologia da palavra Oxiteno deriva da junção de duas palavras bem conhecidas dentro da química, ÓXIDO e eTENO. Como o próprio nome sugere, a Oxiteno é uma empresa química e petroquímica que trabalha no ramo de produção de óxido de eteno e alguns de seus derivados.

Nas Unidades Petroquímicas, temos um processo contínuo com a produção de Óxido de Etileno (EO). Embora o óxido de etileno represente um dos maiores volumes de produção da Oxiteno, ele não é considerado um produto final e sim um intermediário na produção de seus derivados que representam os principais produtos acabados comercializados pela Oxiteno.

Nas Unidades Químicas, temos um processo semi-contínuo, ou seja, em batelada. A partir da reação do óxido de etileno com diversas matérias-primas, conhecidas como etoxilação, pode-se obter grande quantidade de produtos com aplicação industrial. Variando-se não só a matéria prima de origem, mas também o número de unidades de óxido de etileno adicionado por molécula, pode-se multiplicar este número de produtos, pois cada grau de etoxilação pode determinar propriedades diferentes ao produto final. Este fato faz com que uma matéria prima dê origem não a um só produto, mas a uma família de produtos etoxilados.

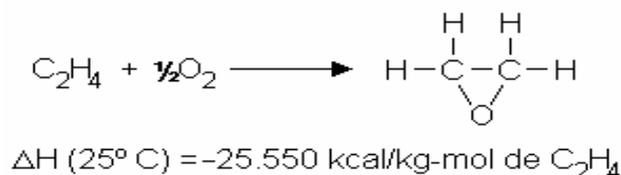
A TABELA 2 descreve resumidamente os processos de produção da Oxiteno Nordeste, onde em seguida serão apresentadas as reações químicas, produtos e aplicações.

**TABELA 2 – Etapas do Processo de Produção da Indústria**

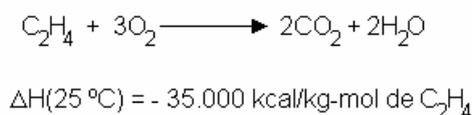
<b>NOME DA ETAPA</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>
<b>1. ÓXIDO DE ETENO</b>  Reação  Absorção  Stripping  Reabsorção  Purificação  Remoção de CO <sub>2</sub>	Reação de eteno com oxigênio. Durante a reação é utilizado óleo térmico (ÓXIDO DE ETILENO I) ou água (ÓXIDO DE ETILENO II) para controle da temperatura, bem como sistema conversor de acetileno, no qual se utiliza catalisador à base de vanádio. Esses dois produtos, com o uso, devem ser substituídos e descartados.-  Absorção do óxido de eteno em água.  Remoção do óxido de eteno da corrente aquosa.  Reabsorção do óxido de eteno em água.  Secagem da água e especificação do produto.  Remoção do CO <sub>2</sub> gerado. Nessa etapa pode ocorrer geração de resíduo (lama de cromato e anéis de recheio de colunas).
<b>2. GLICOL</b>  Reação  Evaporação  Secagem  Purificação	Reação do óxido de eteno com água.  Remoção da água em excesso.  Secagem da água no produto, visando especificação.  Obtenção do produto especificado através de colunas de destilação. Na etapa final de especificação do produto, pode ser necessário passá-lo por um filtro contendo carvão, o qual após algum tempo, necessita ser substituído e descartado.
<b>3. ÉTERES</b>  Reação  Remoção de álcool  Destilação	Reação do óxido de eteno com álcool, na presença de catalisador.  Retirada do álcool em excesso.  Obtenção do produto especificado através de colunas de destilação.
<b>4. AMINAS</b>  Reação  Stripping Amônia  Secagem  Purificação	Reação do óxido de eteno com água.  Retirada da amônia em excesso. A absorção de amônia é feita em uma coluna na qual o recheio sofre degradação, necessitando sua substituição de tempos em tempos.  Remoção da água residual no produto.  Obtenção do produto especificado através de colunas de destilação.
<b>5. ETOXILADOS</b>  Reação  Desodorização  Neutralização  Filtração	Reação de uma base com óxido de eteno. Por se tratar de uma unidade multipropósito, a cada nova linha de produto é necessário lavar a unidade, com isso gerando resíduo oleoso, característico da matéria-prima.  Eliminação de óxido residual sob vácuo.  Acerto de pH através de produto básico.  Remoção de eventuais impurezas.

### 3.1.1 Óxido de Etileno

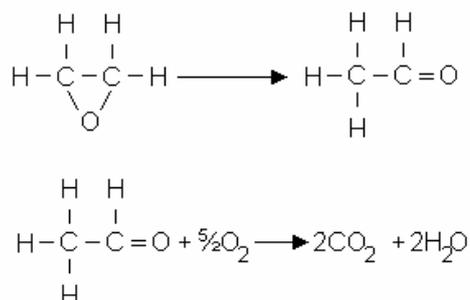
O etileno é oxidado pelo oxigênio na presença de um catalisador de prata para formar óxido de etileno. Nas unidades é utilizado oxigênio puro. O etileno é comprado da empresa Braskem e o oxigênio da White Martim. A reação é representada pela seguinte equação:



Além disso, o dióxido de carbono e a água são formados como subprodutos. Foi estabelecido que dióxido de carbono pode ser formado por duas diferentes rotas. Na primeira, o etileno reage diretamente com o oxigênio para formar dióxido de carbono e água com a formação de muitos componentes de oxidação intermediária de vida extremamente curta. A etapa controladora do mecanismo é a reação do etileno com o oxigênio molecular. A equação global é a seguinte:



O dióxido de carbono também pode ser formado pela oxidação do óxido de etileno. Nesse caso, o óxido de etileno primeiramente isomeriza-se a acetaldeído. O acetaldeído é então rapidamente oxidado a dióxido de carbono e água. A etapa controladora do mecanismo da reação é a isomerização do óxido de etileno. A equação na qual expressa essa reação é a seguinte:



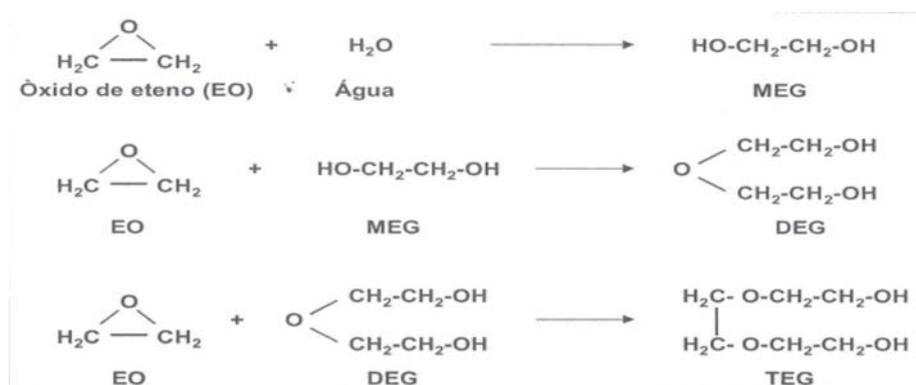
O óxido de eteno é utilizado na produção de uma série de derivados como intermediários de síntese, solventes e tensoativos. Outra aplicação do óxido de eteno é, em mistura com outros gases, como esterilizante para materiais e instrumentos hospitalares, embalagens de uso farmacêuticos, cosméticos e alimentos.

### 3.1.2 Reação de Etilenoglicol

Os glicóis são formados a partir da reação direta do óxido de etileno com a água e a distribuição dos produtos depende fundamentalmente da razão inicial de água e óxido de etileno, e secundariamente da quantidade de glicóis reciclados.

O Monoetilenoglicol (MEG) é o mais simples dos etilenoglicóis e é produzido pela reação da água com o óxido de eteno. Reagindo-se (MEG) com óxido de eteno produz-se o Dietilenoglicol (DEG) e a partir deste, adicionando-se mais óxido de eteno, chega-se ao Trietilenoglicol (TEG).

As principais reações químicas que ocorrem na formação de glicóis são as seguintes:



**FIGURA 2 – Esquema de Formação dos Etilenoglicóis**

- **Produtos**

A Oxiteno Nordeste produz os seguintes tipos de etilenoglicóis: Monoetilenoglicol (MEG); Dietilenoglicol (DEG); Trietilenoglicol (TEG).

- **Aplicações**

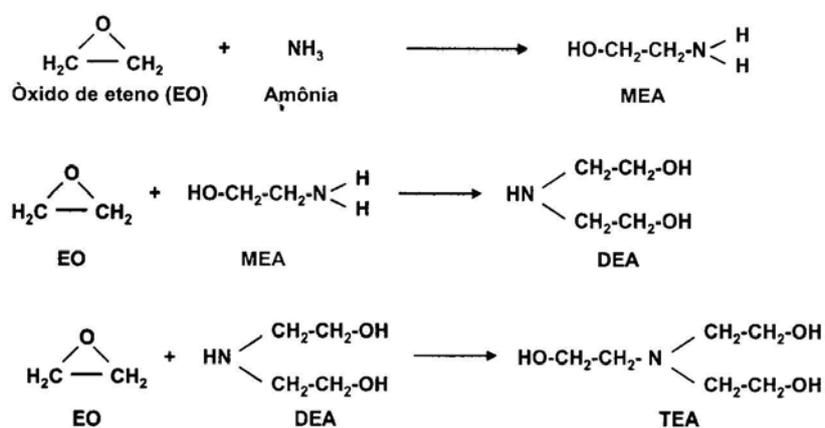
Dentre as suas aplicações podemos citar: tintas de impressão, tratamento de gases, na formulação de fluidos hidráulicos resistentes ao fogo, em formulações de defensivos agrícolas, na extração de solventes, na fabricação de massa corrida para paredes, na síntese de explosivos, poliéster, resinas, agentes umectantes e plastificantes, aditivos para arrefecimento, aditivo para cimento, fluidos de freio, intermediário de síntese para fios, fibras e garrafas de poliéster (PET), anticongelantes, resinas para barcos e piscinas, líquidos para freios, fluídos de refrigeração e arrefecimento e plastificantes.

### 3.1.3 Reação de Etanolaminas

As etanolaminas são produzidas pela reação contínua em fase líquida de óxido de etileno e um reciclo de solução amoniacal. A presença de água aumenta a velocidade de reação de EO com NH<sub>3</sub> para formação de aminas. A água pode ser considerada um catalisador para a reação, aumentando a taxa de reação em temperaturas relativamente baixas.

A mistura EO - Solução de NH<sub>3</sub> reage em uma série de reatores adiabáticos com resfriadores intermediários. O óxido de etileno é alimentado em cada um dos estágios do reator e completamente convertido na saída do último estágio onde o efluente é uma mistura contendo etanolaminas, água e amônia não reagida e pequenas parcelas de subprodutos.

As principais reações químicas que ocorrem na formação das etanolaminas são as seguintes:



**FIGURA 3 – Esquema de Formação das Etanolaminas**

- **Produtos**

A Oxiteno Nordeste produz as seguintes etanolaminas: Monoetanolamina 99% (MEA); Dietanolamina 99% (DEA); Trietanolamina 85% (TEA 85); Trietanolamina 99% (TEA 99);

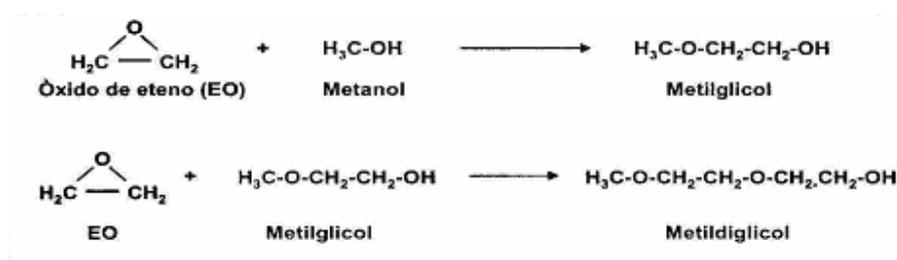
- **Aplicações**

Dentre as suas aplicações podemos citar: formulação de produtos farmacêuticos, de agentes de dispersão de colas, gomas, látex e reveladores fotográficos, como inibidor de corrosão, controlador de pH, intermediário de síntese, agente umectante de lacas, tintas, ceras e polidores, agente polimerizante, detergentes e cosméticos. A MEA e DEA são recomendadas como intermediários de síntese para reação com ácido graxo ou óleo de coco com o fim de fabricar as correspondentes alcanolamidas, cujas propriedades possibilitam sua utilização em vários segmentos industriais tais como, detergentes, óleos lubrificantes, produtos para higiene e toucador, flotação de minérios, etc.

### 3.1.4 Reação de Éteres Glicólicos

O processo de fabricação de éteres glicólicos envolve a reação catalítica entre o óxido de etileno e o álcool. O óxido de etileno também reage com o éter do monoetilenoglicol e homólogos superiores para formar éteres do di, tri e polietilenoglicóis. Apesar de não haver limite teórico para o tamanho da cadeia molecular que pode ser formada, o éter do tetraetilenoglicol é normalmente o maior homólogo obtido.

As principais reações químicas que ocorrem na formação dos éteres glicólicos partindo-se de metanol e butanol são as seguintes:



**FIGURA 4 – Esquema de Formação dos Éteres Glicólicos**

- **Produtos**

A Oxiteno Nordeste produz apenas os éteres metílicos e butílicos apresentados a seguir: Metilglicol (EMMEG); Metildiglicol (EMDEG); Metiltriglicol (EMTEG); Butilglicol (EBMEG); Butildiglicol (EBDEG); Butiltriglicol (EBTEG);

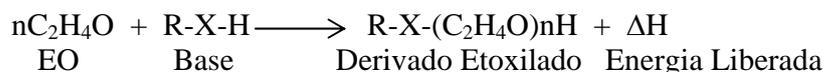
- **Aplicações**

Dentre as suas aplicações podemos citar: produção de tintas e vernizes, fluidos hidráulicos, intermediários de síntese e detergentes.

### 3.1.5 Reação dos Etoxilados

A Oxiteno representa uma das maiores indústrias no ramo de produção de surfactantes no Brasil com cerca de 600 diferentes tipos de surfactantes etoxilados. Existem duas diferentes classes de surfactantes, o iônico e não – iônico. Entretanto, a Oxiteno Camaçari produz apenas os surfactantes não – iônicos.

Esses materiais são comercialmente produzidos pela reação do óxido de etileno com um componente que apresente um hidrogênio ativo na sua estrutura molecular catalisado por meio básico, geralmente KOH ou NaOH. Nas Unidades de etoxilação da Oxiteno Camaçari é utilizado o KOH como catalisador. A reação de formação de surfactantes etoxilados pode ser representada pela seguinte equação geral:



onde:

R = radical orgânico;

X = na maioria dos casos um átomo de oxigênio, ou no caso das aminas, nitrogênio;

n = grau de etoxilação;

$\Delta\text{H}$  = é a variação de entalpia da reação. Como se trata de uma reação exotérmica, existe liberação de energia durante a reação.

- **Produtos e Aplicações**

Os etoxilados são bastante empregados nas indústrias de detergentes, alimentos, farmacêutica, têxtil, agrícola, higiene pessoal, couro, polímeros etc.



**FIGURA 5 – Itens com Produtos da OXITENO**

### **3.2 Sistema de Qualidade da Oxiten**

A Oxiten possui um Sistema de Qualidade que engloba a gestão da qualidade, saúde, segurança, meio ambiente e responsabilidade social. No início de 2002, foi certificada pela norma SA 8000, sendo no mundo, a primeira indústria química/petroquímica a obter o certificado. A SA 8000 é uma norma de responsabilidade social com códigos de conduta para as empresas, que se comprometem a manter a integridade, a saúde e a segurança do trabalhador.

A Empresa também é a primeira do gênero a receber Certificação QS 9000/98, exigida pelas principais empresas do setor automobilístico. Em agosto de 2002, passou pelo processo de auditoria necessário para a obtenção da certificação da ISO 14000, da qual saiu vitoriosa mais uma vez. No ano de 2004 a Oxiten obteve mais uma premiação, o Prêmio Pólo, tornando-se referência para todas as empresas do Pólo Petroquímico com 5 estrelas, prêmio este relativo a segurança, saúde e meio ambiente.



**FIGURA 6 – Sistema de Qualidade da Oxiteno**

### **3.2.1 Política de Saúde, Segurança e Meio Ambiente**

A Oxiteno direciona sua ação empresarial comprometida com a preservação ambiental e com a busca da excelência na segurança de suas operações, de seus funcionários e clientes e da comunidade com a qual interage.

Neste sentido, à luz dos mais recentes conhecimentos disponíveis, assegura:

- Conduzir suas ações, desde as concepções dos projetos, produtos e serviços até as fases de produção e comercialização, em conformidade com os requisitos legais e regulamentos aplicáveis.
- Buscar a melhoria contínua de suas práticas de saúde, segurança e proteção ambiental.
- Estimular a identificação de oportunidades de redução de riscos à saúde, segurança e proteção ambiental.
- Reduzir os impactos ao meio ambiente pelo conhecimento de suas atividades, produtos e serviços e por meio de orientações técnicas adequadas aos funcionários, clientes, distribuidores, transportadoras, fornecedores e demais usuários.
- Estabelecer objetivos e metas de aperfeiçoamento contínuo visando eliminar os acidentes, prevenir adversidades ao ambiente e à saúde, minimizar a geração de efluentes, resíduos e emissões atmosféricas e promover o uso racional dos recursos naturais.
- Estruturar programas de educação, treinamento, qualificação e certificação de habilidades, requeridas para a condução segura das operações e atividades com potencial de causar impacto à saúde, segurança e meio ambiente.

A Oxiteno estabelece as suas diretrizes de gestão de Saúde, Segurança e Meio Ambiente fundamentada no Programa de Atuação Responsável, cujos objetivos e resultados estão disponíveis ao público no site da mesma.

### **3.2.2 SA 8000 Princípios de Gestão:**

- **Avaliação de Desempenho**

Adotará sistemas de Avaliação de Desempenho, de forma a garantir que cada Funcionário tenha seu desempenho considerado e possa realizar o potencial máximo proporcionado por seus conhecimentos e atitudes.

- **SSMA - Saúde, Segurança e Meio Ambiente**

Proporcionará a seus Funcionários condições e locais de trabalho que resguardem a saúde e a integridade, em ambiente física e psicologicamente saudável.

- **Igualdade de Tratamento**

Adotará procedimentos respeitosos de gestão de pessoas e proporcionadores de senso de justiça, isentos de preconceitos, discriminação e assédios de qualquer ordem.

- **Identidade Cultural**

Seguirá princípios de gestão e respeitará valores e peculiaridades culturais de cada uma das localidades onde atua, promovendo a integração das pessoas e o entendimento e respeito de cada uma pelas outras.

- **Ação Social**

Apoiará iniciativas de ação social e de cidadania no entorno social onde desenvolve suas atividades empresariais.

- **Treinamento e Desenvolvimento**

Cada profissional é responsável por sua própria carreira. A Oxiteno estimulará o desenvolvimento contínuo, por meio de ações diretas ou apoio a ações individuais, orientação e reconhecimento do progresso individual e das equipes.

- **Legislação**

Entende que as normas legais relativas às relações de trabalho e ao meio ambiente são requisitos mínimos de responsabilidade social e zelar por seu cumprimento constante.

- **Ética**

Privilegiará o comportamento em todas as suas ações empresariais e coibirá toda e qualquer atitude que viole este princípio.

Oxiteno é reconhecida por fornecer produtos e serviços com qualidade e segurança, respeitando o meio ambiente, seus clientes, colaboradores, fornecedores, prestadores de serviços e as comunidades com as quais interage.

### **3.2.3 ISO 14000**

A Série ISO 14000, que compreende um conjunto de normas ambientais, não obrigatórias e de âmbito internacional, possibilita a obtenção da certificação ambiental, porém esta só pode ser obtida por uma determinada empresa se a mesma implementar um Sistema de Gestão Ambiental (SGA). Este visa reduzir os impactos ambientais gerados na produção (inclui matérias-primas), transporte, uso e disposição final do produto (descarte).

A certificação ISO 14000 auxilia as empresas que vêm a preservação ambiental não como um empecilho, mas como um fator de sucesso para se posicionarem no mercado, ou seja, uma oportunidade de ascensão regional, nacional e internacional.

A implementação da gestão ambiental pode oferecer vantagens para a empresa e também para o cliente. Entre as vantagens para a empresa estão o aumento da competitividade; acesso a novos mercados consumidores; redução e/ou eliminação de acidentes ambientais, evitando, com isso, custos de remediação; redução dos custos internos das organizações; incentivo ao uso racional de energia e dos recursos naturais; redução do risco de sanções do Poder Público (multas) e

facilidade ao acesso a algumas linhas de crédito. Referente aos consumidores, estes possuirão maiores informações sobre a origem da matéria-prima e composição dos produtos, podendo optar, no momento da compra, por bens e serviços menos agressivos ao meio ambiente.

As desvantagens em não implantar um sistema de gestão ambiental estão diretamente ligadas as barreiras não tarifárias, impostas por países mais desenvolvidos, pois um sistema de normatização ambiental como a série ISO 14000 pode abrigar em suas entrelinhas mecanismos de proteção de mercado.

Nos últimos anos, houve um crescimento acentuado de leis e acordos internacionais na área ambiental que visam a preservação do meio ambiente, paralelamente a isso ocorreu uma grande expansão do comércio mundial. No intuito de proteger o meio ambiente, muitos países passaram a exigir padrões de qualidade ambiental muito elevados, criando barreiras não tarifárias, que podem trazer efeitos danosos ao livre comércio.

Portanto, para continuar concorrendo em mercados cada vez mais competitivos, as empresas devem tomar conhecimento e resolver os problemas ambientais decorrentes de seus processos produtivos, caso contrário perderão gradativamente seu espaço entre os consumidores mais exigentes e preocupados com o meio ambiente.

### **3.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS**

A Oxiteno Nordeste é uma empresa que possui sete unidades de produção, sendo cinco contínuas (Unidades Petroquímica) e duas semicontínuas (Unidades Química), que por sua vez têm uma vasta gama de efluentes os quais analisaremos em separado.

#### **3.3.1 Efluente Líquido**

A empresa tem estabelecido como meta permanente nesses últimos anos, e como compromisso de melhoria contínua, a redução na geração de efluentes de suas unidades.

Cada tipo de efluente da Oxiteno tem sua respectiva caixa de passagem, cuja classificação dada é mostrada a seguir:

- Efluente Inorgânico ou Águas Não-Contaminadas: a planta da Oxiteno Nordeste possui em toda sua área várias bocas de lobo para coleta de água de chuva provenientes das áreas internas da fábrica e que não entram em contato com produtos químicos e pelas correntes originadas de purgas das torres de refrigeração que irá constituir

basicamente o conteúdo da caixa de passagem assim denominada *SN* e identificada com placa de cor azul.

- Efluente Orgânico: todo efluente orgânico produzido pela fábrica será enviado para as caixas com a denominação *SO* e identificada com placa de cor vermelha. Essas caixas estão dispostas na área de produção, onde recebem águas que entram em contato com ou resultam da fabricação, utilização, manipulação de matérias-primas, produtos intermediários, produtos finais, subprodutos, ou derramamento de produtos, inclusive águas resultantes de lavagem de equipamentos, tubulações e limpezas de áreas de processo.
- Esgoto Sanitário: são despejos contendo matéria orgânica e microorganismo provenientes de sanitários, lavatórios, refeitórios e cozinhas. Esse tipo de caixa é representado pela denominação *S* e identificada com placa de cor preta.
- Efluente Orgânico e Sanitário: nessa caixa ocorre a união do efluente orgânico (*SO*) e do efluente sanitário (*S*). Esse tipo de caixa é representado pela denominação *SOS* e identificada com placa de cor marrom.



**FIGURA 7 – Caixas de Passagem dos Efluentes da Oxiteno**

Os tratamentos do efluente orgânico proveniente das unidades, são a correção do pH e remoção de óleos e graxas. Em seguida os dois efluentes (orgânico e inorgânico) são enviados para a Estação de Tratamento de Efluentes da CETREL – Empresa de Proteção Ambiental em duas diferentes linhas, uma para efluente inorgânico e outra para efluente orgânico. A correção do pH do efluente orgânico é realizada através de dois tanques de neutralização, o F-5901 e o F-5907, onde é adicionado soda cáustica, caso o pH esteja muito ácido ou adicionado ácido sulfúrico, caso o pH esteja muito básico. O controle de óleos e graxas é realizado através de caixas separadoras por meio de um processo físico de separação por diferença de densidades (ANEXO G).

Na CETREL o efluente será tratado biologicamente, mas para isso na própria indústria deve haver um pré-tratamento em bacias de neutralização (Figura 8) que são tanques de alvenaria ou concreto utilizado no sistema de neutralização de pH do efluente. Esse tratamento prévio é necessário para que o efluente chegue na CETREL nas condições necessárias para seu tratamento definitivo, mas também todos os outros parâmetros (DQO, fenóis, zinco, nitrogênio, sólidos suspensos, espumas, etc) devem estar dentro de limites especificados por leis. Caso o efluente esteja fora de conformidade com os parâmetros impostos, a empresa estará sujeita a multa. Para que isso seja evitado, o efluente se necessário, pode ser desviado para a Bacia de Emergência para aos poucos ser tratado e enviado à CETREL. A Bacia de Emergência é um dispositivo constituído de escavação no solo, com paredes laterais e fundo impermeabilizado com manta de polietileno, com capacidade máxima de 800m<sup>3</sup> e sistema de drenagem, que permite direcionamento para a rede de águas não contaminadas ou orgânico.

O desvio do efluente para Bacia de Emergência se dá pelo bloqueio de válvula de alinhamento para o F-5901 e abertura de outra válvula para a bacia. O acionamento dessas válvulas é feito através da sala de controle.



**FIGURA 8 – Tanque de Neutralização do Efluente Orgânico**

No laboratório da Oxiteno é realizado vários tipos de análises para caracterização desses efluentes, que são feitos dentro da própria empresa. Este trabalho é também muito importante, pois, ajuda a operação na identificação de condições indesejáveis que pode ser detectado a partir de variações na concentração de DQO – Demanda Química de Oxigênio. Algumas outras análises (fenóis, nitrogênio total e amoniacal, sólidos suspensos, óleos e graxas, 1,2-Dicloroetano, fosfato total e zinco) dependendo do efluente são realizadas diariamente por uma empresa contratada, SENAI – CETIND.

Mensalmente é realizada uma inspeção nas caixas separadoras de óleo com vistas a identificar e remover possível presença de óleo. Verificada a existência em quantidade tal que possa ser carregada por incrementos de vazão no efluente, o óleo é removido.

Na planta petroquímica o óleo é recolhido em tambores e armazenado para posterior destinação. Na planta química o “óleo” é transferido para a bacia de armazenagem. Prevendo-se uma parada de manutenção da(s) unidade(s) essa inspeção pode ser antecipada, permitindo a remoção do óleo existente.

Mensalmente é realizada uma inspeção visual na caixa de gordura bem como nas três primeiras de passagem imediatamente após a saída da cozinha. Observando-se a presença de gordura solidificada e/ou outros dejetos materiais indesejáveis, é providenciada a limpeza, inclusive se necessário, com recurso de veículo limpa fossa.

O sistema de tratamento de efluentes da CETREL utiliza a tecnologia de Lodos Ativados, processo biológico pelo qual uma colônia de microorganismos, em contato com o oxigênio, consome os poluentes orgânicos, com uma eficiência de remoção da ordem de 97%. A capacidade operacional da estação de tratamento permite receber 167.232 m<sup>3</sup> de efluentes por dia, o que equivale, por exemplo, aos esgotos gerados por uma cidade de três milhões de habitantes. A performance operacional da Estação de Tratamento de Efluentes da CETREL é comparável à dos mais avançados sistemas similares do mundo, alcançando 97% de eficiência de remoção de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e 85% de eficiência de remoção de DQO.

Na Estação Central de Tratamento da CETREL são removidos mais de 90% dos poluentes dos efluentes líquidos do Pólo. Após o tratamento eles são conduzidos até o mar em condições seguras e sem risco de agressão ao meio ambiente através do Sistema de Disposição Oceânica, composto pelo emissário terrestre, com 11 Km de tubulação, e pelo emissário submarino (Figura 9), com 4,8 Km de extensão, a uma profundidade média de 25 m. Nos últimos 500 m do emissário submarino, a tubulação possui dispersores que promovem a diluição dos efluentes, numa

relação mínima de 1:400, minimizando significativamente o impacto ambiental ao ecossistema marinho da região.



**FIGURA 9 - Emissário Submarino**

Já o tratamento das águas de caldeira e refrigeração são feitos pela empresa KURITA (que tem uma unidade dentro da Oxiteno), que em seus procedimentos utiliza produtos, como: compostos a base de nitrito, zinco ou fosfato. Os compostos a base de nitrito são usados em sistemas fechados e os de zinco e fosfato são usados na água de refrigeração. O fosfato também é usado como controle de pH em geradores de vapor (caldeiras, reatores e trocador de calor gás cooler) e o zinco também tem a função de aumentar a densidade do filme formado, diminuindo sua porosidade. Compostos com fosfato e alcalinizante são usados como inibidores de incrustações que se formam nas tubulações. Estes tratamentos devem ser feitos com muita responsabilidade, pois, com as purgas das torres de refrigeração, a água com todos estes compostos vai para o efluente.

### **3.3.2 Resíduo Sólido**

A empresa tem estabelecido como meta permanente nesses últimos anos o compromisso em evitar dispor resíduos em aterros sanitários buscando melhores rotas tecnológicas, como exemplo o co-processamento de resíduos.

Em março de 2002 foi implantado um programa de reciclagem que é considerado de amplo sucesso, principalmente considerando-se, além do aspecto ambiental, o caráter social do mesmo, com a doação de todo material recolhido para uma cooperativa constituída por ex-catadores de lixo de Camaçari (COOPMARC - Cooperativa de Materiais Recicláveis de Camaçari).

Durante a fase de implantação foi feita uma ampla campanha de conscientização de divulgação de pontos de coleta com recipientes coloridos para cada tipo de resíduo (Figura 10). Os resultados do programa são avaliados mensalmente através de acompanhamento dos quantitativos obtidos. No ano de 2003 foram segregados 155.791 kg de materiais recicláveis e 1.734.400 kg de não recicláveis. Até julho de 2004, foram segregados 61.400 kg de recicláveis e 338.280 kg de não recicláveis.



**FIGURA 10 – Coletores para Coleta Seletiva**

O Sistema de Movimentação de Produtos – SIMPRO nos fornece a quantidade de materiais recicláveis enviados para COOPMARC e a quantidade de lixo doméstico enviados para LIMPEC- Limpeza Pública de Camaçari.

Os resíduos provenientes ou não da área industrial que não vão para reciclagem (como desengraxantes, EPI's com óleo térmico, carvão ativo, entre outros) são cadastrados e ficam estocados temporariamente numa área, representada pela Figura 11, até serem enviados para o processo de tratamento mais adequado, como incineração, co-processamento, aterro sanitário, compostagem, etc.



**FIGURA 11 – Área de Estocagem Temporária dos Resíduos**

A incineração é um tratamento apropriado principalmente para o lixo hospitalar e resíduos perigosos, onde os resíduos são queimados em fornos de altas temperaturas e transformados em cinzas. A CETREL possui o maior parque de incineração de resíduos do país, contando com equipamentos de destruição térmica de última geração - com três incineradores e capacidade total de processamento de 50.000 t/ano. Além disso, a empresa dispõe de estrutura ampla e ambientalmente segura de estocagem temporária dos resíduos. As desvantagens desse tipo de tratamento é o custo alto e a fumaça produzida pode poluir o ar.

O co-processamento em fornos de clínquerização a alta temperatura por um longo tempo de residência é a utilização do processo de fabricação de cimento para destinação final de resíduos. Isto significa que numa fábrica de cimento, a medida que o cimento vai sendo produzido, os mais diversos tipos de resíduos industriais vão sendo reaproveitados, inertizados e/ou destruídos termicamente, em uma operação simultânea, onde temos a ocorrência de dois processos em um único. Esta prática vem sendo amplamente explorada e incentivada como forma de co-processamento de resíduos perigosos e não perigosos. É plenamente compatível com a atual política mundial de preservação dos recursos ambientais e energéticos, apresentando-se como uma das tecnologias mais seguras e eficientes para destruição térmica de resíduos. A característica alcalina da matéria prima, a existência de equipamentos de controle de emissões atmosféricas (torre de ciclone, torre de arrefecimento e precipitador eletrostático) e as altas taxas de alimentação de matéria prima e combustível, comparados com uma pequena taxa de alimentação de resíduos, garantem a não existência de impacto ambiental negativo no que se refere a emissões atmosféricas.

O Aterro Industrial é um sistema dinâmico, cujo conteúdo pode apresentar alterações químicas, físicas e biológicas. Nesse tipo, os resíduos são compactados e cobertos com terra. As substâncias dispostas nos aterros podem migrar por via líquida ou gasosa para fora do sistema, caso não se implante um conjunto de barreiras impermeabilizantes (natural e plástica). As desvantagens apresentadas neste tipo de disposição de resíduos são: a ocupação de uma área muito grande; se mal administrados, os aterros se transformam em depósitos de ratos e insetos; não há reciclagem de vários materiais.

Anualmente é realizada, através de veículo limpa fossa, uma limpeza dos sólidos depositados no fundo das canaletas dos processos, caixas de passagens e separadoras de óleo.

Todo material sólido retirado do fundo das canaletas, caixas de passagens e caixas separadoras é analisado quanto a sua composição e riscos para fins de destinação.

As irregularidades identificadas nas inspeções são objetos de pronta atuação, considerando-se prioritária a execução daquelas que impliquem em contaminação do aquífero subterrâneo. A regularização é objeto de acompanhamento pela Célula Produtora.

Todas as inspeções realizadas são registradas em documento da área do executante (caderno de relatório, formulário, outros), devendo no mínimo constar: data, horário, executante e situação.

Esses registros são considerados evidência perante auditoria interna ou inspeções do Órgão Ambiental, devendo ser mantidos arquivados durante 1 ano, no mínimo.

### **3.3.3 Emissões Fugitivas**

Na evolução dos programas de prevenção de vazamentos, surge o controle de emissões fugitivas – aquelas perdas indesejáveis que ocorrem através de eixos de bombas, hastes de válvulas e flanges, que em condições normais não deveriam ocorrer.

Em tempos de competitividade e responsabilidade ambiental, o item “vedação” passa a ter uma importância fundamental para a performance da indústria. Com o advento do controle ambiental associado à crise na economia mundial, as empresas começaram a perceber que perdiam muito mais dinheiro com as perdas de produto, em fase de processo propriamente dito, do que com a perda de negócios no mercado. Então começaram a buscar soluções, onde a vedação deixou de ser um item relegado a segundo ou terceiro plano e passou a ser visto como oportunidade de ganhos.

Em 2002 foi iniciado na Oxiteno um amplo programa de cadastro e monitoração das emissões fugitivas. Foram cadastradas 7914 fontes, onde foram monitoradas 5970 e identificadas

vazamentos em apenas 42 (0,85%), resultado este considerado bastante bom pelos consultores contratados para execução do programa.

### **3.3.4 Emissões Atmosféricas**

Para avaliar a qualidade do ar, o Pólo dispõe de uma moderna Rede de Monitoramento do Ar - RMA, que funciona ininterruptamente com estações de medição na área industrial e em locais estratégicos das comunidades vizinhas. A Cetrel dispõe de dez estações: 8 completas, 1 simples e 1 móvel. A diferença da estação simples para a completa é que a última realiza análises meteorológicas enquanto a primeira realiza apenas o monitoramento do ar.

Um dos elementos foco de atenção quanto ao aspecto de emissão atmosférica (Figura 12), é o gás carbônico. Na Oxiteno o CO<sub>2</sub> é gerado na queima do gás natural como combustível das caldeiras, além de subprodutos da reação de obtenção do óxido de eteno. Uma quantidade significativa é comercializada com a Petrobrás para reuso no seu processo e o restante é lançado na atmosfera, pela chaminé das caldeiras e colunas de remoção de CO<sub>2</sub> das unidades de óxido de etileno.

Com uma mudança de projeto na Oxiteno, as emissões geradas no lavador de gás da Unidade Química que antes era lançado para a atmosfera, hoje é queimado nas caldeiras, reduzindo as emissões em geral.



**FIGURA 12 – Fonte de Emissão Atmosférica**

A TABELA 3 apresenta uma breve descrição das unidades que contribuem para emissões gasosas.

**TABELA 3 - Contribuições para o Efluente da Petroquímica**

<b>EQUIPAMENTO</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>DETERMINAÇÕES</b>
Coluna de Regeneração de Carbonato de Potássio	ÓXIDO I – D220 e ÓXIDO II – D7220	CO <sub>2</sub> , HC, H <sub>2</sub> O
Caldeiras	B6310 e B6320	CO <sub>2</sub> , CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , MP, HC, H <sub>2</sub> O
Tanques	F2203 e F2204	Metanol e N-Butanol

### 3.3.5 Águas Subterrâneas

Embora as águas subterrâneas sejam naturalmente melhor protegidas dos contaminantes do que as águas superficiais, os processos de contaminação dos aquíferos são mais lentos e as velocidades de fluxos subterrâneos variam de centímetros a alguns metros por dia.

O complexo petroquímico de Camaçari é o maior e mais importante complexo industrial integrado da América Latina.

Com base nesses dados, o Governo da Bahia implantou em 1992 o Programa de Gerenciamento das Águas Subterrâneas do Pólo Petroquímico de Camaçari - Uma Estratégia para a Sustentabilidade Ambiental prevê o monitoramento periódico dos aquíferos e possibilita a definição de plumas de contaminação provenientes da dissolução de fluidos orgânicos (NAPLs), assim como de metais pesados.

A Oxiteno dispõe de 06 poços de monitoramento (Figura 13).

O programa é coordenado pela Cetrel, uma situação inédita no Brasil, onde uma empresa privada (Cetrel) é cogestora dos recursos hídricos do pólo petroquímico em parceria com os órgãos ambientais e governamentais. O programa visa o gerenciamento dos recursos hídricos da região em cumprimento às normas do CEPRAM - Conselho de Proteção Ambiental do Estado da Bahia - através da Resolução N.º 218 e a de N.º 2878, tendo como missão a preservação, proteção e uso sustentado dos recursos hídricos.

O Programa de Gerenciamento das Águas Subterrâneas do Pólo Petroquímico de Camaçari estabeleceu três objetivos: identificação e eliminação das fontes de contaminação primárias e secundárias da região do pólo petroquímicos; otimização e racionalização da exploração da água subterrânea na região e desenvolvimento de ações de remediação do solo e das águas subjacentes do pólo.



**FIGURA 13 – Fonte de Medição de Águas Subterrâneas da Oxiteno**

## **4.0 ATIVIDADES REALIZADAS**

---

### **4.1 TREINAMENTOS**

Dentre as principais atividades desenvolvidas dentro do plano de estágio da Oxiteno, os estagiários passam por determinados treinamentos, com o intuito de adquirirem as noções básicas necessárias de engenharia de processos, segurança industrial e meio ambiente. Para cada término de um treinamento é realizada uma avaliação com o intuito de melhorar a qualificação profissional e capacitação técnica de seus funcionários.

Alguns treinamentos assistidos e os principais pontos abordados são mostrados abaixo:

- **Segurança e Prevenção de Acidentes:** Noções de Segurança, Acidentes no Trabalho, Riscos Profissionais, Brigada de Incêndio, Equipamentos de Proteção Individual (EPI's), Inspeção de Segurança, Extintores, Análise dos Acidentes.
- **Treinamento de Processos:** Estudo dos Fluxogramas de Processo e Engenharia da Unidade Química e Petroquímica, acompanhando o processo produtivo com seus procedimentos e seguranças, além de visitas a área industrial para melhor compreensão; Inspeção na área industrial.
- **Educação Ambiental:** Noções de Meio Ambiente; Tipos de Efluentes; Tratamento de Efluentes; Destinação dos Resíduos; Coleta Seletiva e Reciclagem; Órgãos Ambientais; Legislações; ISO 14000; Higiene Ocupacional; SA 8000; Política de Saúde, Segurança e Meio Ambiente; Colaboradora na 3ª Semana de Meio Ambiente em junho/2004.
- **Conservação Auditiva (PCA):** Intensidade de ruídos, tipos de protetor auricular e uso correto de protetores auriculares.

## **4.2 COLETA SELETIVA E RECICLAGEM**

### **4.2.1 Objetivo**

Estruturar um treinamento educacional aos funcionários da Oxitenó e empresas prestadoras de serviços da mesma, conscientizando-os quanto à importância de minimizar a geração de efluentes, resíduos e emissões atmosféricas ao meio ambiente, praticando de forma adequada a separação, recolhimento e descarte do lixo gerado nas áreas da Oxitenó.

### **4.2.2 Procedimento**

Inicialmente foi feito um estudo bibliográfico na Internet do tema a ser abordado e adaptado com base na realidade do processo da Oxitenó. Em seguida, a apresentação foi montada no POWER-POINT com acompanhamento da química industrial da Oxitenó.

A apresentação foi realizada de forma oral no auditório da Oxitenó durante três dias com uma hora de duração cada.

### **4.2.3 Tópicos Abordados**

- O que é coleta seletiva
- Vantagens da coleta seletiva
- O que é lixo
- Tipos de lixo
- Para onde vai o lixo
- Tempo de decomposição dos resíduos
- O que é reciclagem
- Por que reciclar
- O que é o Programa dos 3 R's
- Curiosidades

### 4.3 BANCO DE DADOS

Foram realizados estudos sobre as legislações para a realização de atividades na indústria com auxílio de bancos de dados como o SISLEG e o SISDOX.

- **SISLEG** (Banco de Dados de Legislações e Ferramentas de Apoio para Verificação Internacional ISO): Verifica a aplicabilidade das legislações de SSMA - Saúde, Segurança e Meio Ambiente relacionadas a atividade da empresa, com suas ações e prazos para cumprimento; Pesquisa de legislações no banco de dados, visando embasamento legal de estudos ambientais.
- **SISDOX** (Sistema de Documentação Públicas como, Circulares Normativas e Procedimentos Corporativos): Estudo/ Verificação das informações de SSMA - Saúde, Segurança e Meio Ambiente constantes nas FISPQ's – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos da Oxiteno; Avaliação/Conhecimento dos documentos internos da Oxiteno como Circulares Normativas.

### 4.4 MONITORAMENTO DA REDE DE EFLUENTES

#### 4.4.1 Efluente Líquido

Diariamente são controlados os efluentes a fim de minimizar as agressões ao meio ambiente e conseqüentemente reduzir os custos da empresa com multas pagas por parâmetros fora dos padrões.

- **Efluente Inorgânico:** A coleta do efluente inorgânico é realizada diariamente de segunda a sexta-feira às 6, 14 e 22hs, onde o laboratório da Oxiteno analisa pH e DQO. Parâmetros como sólidos suspensos, fosfato total, zinco, óleos e graxas, nitrogênio total e fenóis são realizados por uma empresa contratada (Senai-Cetind) que fornece os resultados diariamente. Os valores de vazão são medidos pela empresa contratada (Kurita) para tratamento da água da torre em função das purgas das torres de resfriamento, que são registrados diariamente através de totalizadores e acrescidos à contra lavagem dos filtros laterais. A TABELA 4 nos fornece a frequência de análise dos parâmetros analisados no efluente inorgânico.

**TABELA 4– Frequência de Análise do Efluente Inorgânico**

<b>Parâmetro</b>	<b>Frequência de Análise</b>	<b>Tipo de Amostra</b>
DQO (mg/l)	5x Semana	Simples
Fosfato Total (mg/l)	5x Semana	Simples
Óleos e Graxas (mg/l)	5x Semana	Simples
pH	5x Semana	Simples
Sólidos Suspensos (mg/l)	5x Semana	Simples
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	Diária	Simples
Zinco (mg/l)	5x Semana	Simples
Nitrogênio Total (mg/l)	1x Semana	Simples
Fenóis (mg/l)	1x Semana	Simples

- Efluente Orgânico: Os valores de pH e vazão são medidos e registrados continuamente na Oxiteno através de equipamentos localizados no PARSHALL (fim de curso do efluente dentro da empresa antes de enviá-lo à Cetrel) e são coletados através do InSQL I/A (Banco de Dados do IA). A coleta do efluente orgânico é realizada diariamente por intermédio de um amostrador automático às 6 hs, onde o laboratório da Oxiteno analisa DQO. O amostrador automático é um equipamento que coleta amostra do efluente orgânico automaticamente, com intervalo de tempo e volume de amostra pré-determinada, durante 24h. Parâmetros como sólidos suspensos, óleos e graxas, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, 1,2-Dicloroetano e fenóis são realizados pela empresa contratada (Senai-Cetind) que fornece os resultados diariamente. A TABELA 5 nos fornece a frequência de análise dos parâmetros analisados no efluente orgânico.

**TABELA 5 – Frequência de Análise do Efluente Orgânico**

<b>Parâmetro</b>	<b>Frequência de Análise</b>	<b>Tipo de Amostra</b>
DQO (mg/l)	Diária	Composta
Óleos e Graxas (mg/l)	Diária	Composta
1,2-Dicloroetano (mg/l)	2x Semana	Composta
pH	Diária	Composta (média de 24hs)
Sólidos Suspensos (mg/l)	2x Semana	Composta
Vazão (m <sup>3</sup> /h)	Diária	Composta (média de 24hs)
Nitrogênio Amoniacal (mg/l)	1x Semana	Composta
Nitrogênio Total (mg/l)	1x Semana	Composta
Fenóis (mg/l)	Diária	Composta

Com todos os resultados acima mencionados, registramos diariamente os resultados em um banco de dados chamado SIGA – Sistema Integrado de Gerenciamento Ambiental (ANEXO A). Analisamos todos os dados e em seguida se houver algum parâmetro fora do padrão buscamos os problemas ocorridos durante os processos da indústria, que possam justificar a não conformidade do dado e possamos corrigir e evitar outras ocorrências.

Diariamente, nos três turnos de trabalho, os Operadores-CP preenchem um relatório com informações relativas à operação das áreas Petroquímicas e Químicas. Este relatório fica disponibilizado no SIGA para consultas e verificações. (ANEXO B)

No final de cada mês é emitido ao CRA - Centro de Recursos Ambientais e à CETREL um relatório mensal de automonitoragem diária dos efluentes orgânicos e inorgânicos.

Nos relatórios constam para cada parâmetro citado nas tabelas 4 e 5, os valores máximos e mínimos permitidos, número de amostras realizadas no mês, número de amostras excedentes, frequência de análises, tipo de amostra (simples ou composta). Caso no mês algum parâmetro esteja fora de conformidade com os valores permitidos pelos órgãos ambientais é feito um relatório justificando o porquê da não conformidade e as providências que foram tomadas.

## **4.4.2 Resíduos Sólidos**

### **4.4.2.1 Introdução**

Considerando a crescente preocupação da sociedade com relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável, a ABNT criou a CEET-00.01.34 - Comissão de Estudo Especial Temporário de Resíduos Sólidos, para revisar a ABNT NBR 10004:1987 – Resíduos Sólidos – Classificação, visando a aperfeiçoá-la e, desta forma, fornecer subsídios para o gerenciamento de resíduos sólidos.

### **4.4.2.2 Objetivo**

A atividade realizada teve como objetivo atualizar os resíduos sólidos gerados pela Oxiteno de acordo com a norma revisada ABNT NBR 10004:2004 – Resíduos Sólidos, quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente.

### **4.4.2.3 Procedimento**

Inicialmente foram listados os resíduos de movimentação na indústria com sua respectiva classificação segundo a norma da ABNT NBR 10004:1987. Em seguida foi estudada a norma revisada ABNT NBR 10004:2004 e feito um novo cadastro para a classificação dos resíduos. (ANEXO C).

A classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. (ANEXO D)

No final de cada mês é emitido a CETREL e ao CRA - Centro de Recursos Ambientais um relatório mensal de movimentação de resíduos constando nome, classe do resíduo, estoque inicial e final, quantidades geradas e destinadas (ANEXO E e F), tratamento e destinação.

#### **4.4.2.4 Classificação dos Resíduos**

Para os efeitos da Norma ABNT NBR 10004:2004, os resíduos são classificados em:

- a) Resíduos classe I – Perigosos;
- b) Resíduos classe II – Não perigosos;
  - Resíduos classe II A – Não inertes.
  - Resíduos classe II B - Inertes

#### **Resíduos classe I – Perigosos**

São aqueles que apresentam periculosidade ou uma das seguintes características.

- **Inflamabilidade - Código de Identificação D 001**

Um resíduo sólido será caracterizado como inflamável, se uma amostra representativa, dele obtida conforme a ABNT NBR 10007 – Amostragem de resíduos, apresentar qualquer uma das seguintes propriedades:

- a) 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;
- b) 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;
- c) 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.

- **Corrosividade - Código de Identificação D 002**

Um resíduo é caracterizado como corrosivo, se uma amostra representativa, dele obtida segundo a ABNT NBR 10007 – Amostragem de resíduos, apresentar uma das seguintes propriedades:

- a) 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;
  - b) 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.
- Reatividade - Código de Identificação D003

Um resíduo é caracterizado como reativo, se uma amostra representativa dele obtida segundo (NBR 10007) – Amostragem de resíduos, apresentar uma das seguintes propriedades:

- a) ser normalmente instável e reagir de forma violenta e imediata, sem detonar;
- b) reagir violentamente com a água;
- c) formar misturas potencialmente explosivas com a água;
- d) gerar gases, vapores e fumos tóxicos em quantidade suficientes para provocar danos à saúde ou ao meio ambiente, quando misturados com a água;
- e) possuir em sua constituição ânions, cianeto ou sulfeto, que possa, por reação, liberar gases, vapores ou fumos tóxicos em quantidades suficientes para pôr em risco à saúde humana ou o meio ambiente;
- f) se capaz de produzir reação explosiva ou detonante sob a ação de forte estímulo, ação catalítica ou da temperatura em ambientes confinados;
- g) ser capaz de produzir, prontamente, reação ou decomposição detonante ou explosiva a 25 °C e 0,1 MPa (1 atm.);
- h) ser explosivo, definido como uma substância fabricada para produzir um resultado prático, através de explosão ou de efeito pirotécnico, esteja ou não esta substância contida em dispositivo preparado para este fim.

- Toxicidade

Um resíduo é caracterizado como tóxico, se uma amostra representativa dele obtida segundo a NBR 10007 – Amostragem de resíduos, apresentar uma das seguintes propriedades:

- a) possuir substâncias em concentração comprovadamente letal ao homem ou estudos do resíduo que demonstrem uma DL<sub>50</sub> oral para ratos menor que 50 mg/Kg ou CL<sub>50</sub> inalação para ratos menor que 2 mg/L ou uma DL<sub>50</sub> dérmica para coelhos menor que 200 mg/Kg;

b) apresentar toxicidade. Para avaliação dessa toxicidade, devem ser considerados os seguintes fatores:

- natureza da toxidez apresentada pelo resíduo;
- concentração do constituinte do resíduo;
- potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem de migrar do resíduo para o ambiente, sob condições impróprias de manuseio;
- persistência do constituinte ou de 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;

Os códigos destes resíduos são os identificados pelas letras P, U e D.

- Patogenicidade - Código de Identificação D 004

Um resíduo é caracterizado como patogênico, se uma amostra representativa dele obtida segundo a ABNT NBR 10007 – Amostragem de resíduos, contiver ou se houver suspeitas de conter, microorganismos patogênicos, proteínas virais, ácidos desoxiribonucléico (ADN) ou ácido ribonucléico (ARN) recombinantes, organismos geneticamente modificados, plasmídios, cloroplastos, mitocôndrias ou toxinas capazes de produzir doenças em homens, animais ou vegetais.

Os resíduos de serviços de saúde deverão ser classificados conforme ABNT NBR 12808. Os resíduos gerados nas estações de tratamento de esgotos domésticos e os resíduos domiciliares, excetuando-se os originados na assistência à saúde da pessoa ou animal, não serão classificados segundo os critérios de patogenicidade.

### **Resíduos classe II A – Não inertes**

São aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos ou de resíduos classe II B – Inertes. Os resíduos classe II A – Não Inertes podem ter propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

## **Resíduos classe II B – Inertes**

Quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contanto estático e dinâmico com água destilada ou deionizada, 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 os padrões de aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor. Como exemplo destes materiais, podem-se citar: rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

### **4.4.3 Emissões Atmosféricas**

A área de processo fornece os dados de horas paradas das Unidades de Regeneração de Carbonato de Potássio (D-220 e D-7220), quantidade de gás natural consumido pelas caldeiras, quantidade de CO<sub>2</sub> vendido para Petrobrás e quantidade de consumo nos tanques de metanol e butanol.

As emissões das torres D-220 e D-7220 são calculadas por balanço de massa levando em conta as horas trabalhadas. Para as caldeiras, as emissões são calculadas por intermédio de “Fatores de Emissão” levando em consideração o consumo de Gás Natural. Os fatores de emissão são fatores calculados para estimativas de concentração de poluentes emitidos para a atmosfera de acordo com o tipo de combustível e tecnologia usada.

As emissões nos tanques de armazenamento de metanol e butanol são calculados via programa de simulação TANKS. O Tanks é um programa de computador que estima as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC's) e poluentes orgânicos do ar em tanques fixos. O programa é baseado nos procedimentos de fatores de emissões de poluentes do ar EPA – AP 42 e leva em consideração:

- Características do produto químico (tipo, peso molecular do líquido) ;
- Características do tanque (vertical ou horizontal, volume, dimensão, altura máxima do líquido permitido);
- Condições meteorológica da cidade (média de velocidade do vento, temperatura máxima e mínima da cidade)

Com todos os resultados acima mencionados, registramos os resultados em um banco de dados chamado SIGA e através do programa obtemos os resultados de quantidades geradas de CO<sub>2</sub>, HC, H<sub>2</sub>O, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e MP.

No final de cada mês é emitido ao CRA - Centro de Recursos Ambientais e CETEL um relatório mensal de emissões atmosféricas.

## **5.0 CONCLUSÕES**

---

O Programa de Estágio Supervisionado promovido entre a Universidade Federal do Rio Grande do Norte e a Indústria Oxiteno Nordeste S/A - Camaçari/ BA foi de grande importância para minha formação acadêmica, devido a experiência prática vivida de um Engenheiro Químico dentro de uma indústria de grande porte antes de enfrentar um competitivo mercado de trabalho.

Durante o estágio supervisionado, tive a oportunidade de adquirir novas experiências como também consolidar os ensinamentos obtidos em salas de aulas como: interpretar fluxogramas de processos e engenharia de forma mais criteriosa; adquirir experiência na área de segurança, meio ambiente e de alguns serviços prestados por outras empresas contratadas; além de aspectos sociais como atuar em um ambiente coletivo, multifuncional e hierárquico sabendo respeitar cada indivíduo dentro do grupo como um todo.

## **6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

- 1 - Fluxogramas de Engenharia e de Processos: Unidade Química e Petroquímica
- 2 - Manuais de Procedimentos Internos (PI's);
- 3 - Manuais de Normas Técnicas de Operação (NTO's);
- 4 - Manual do Programa de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (PGRS);
- 5 - Legislações Ambientais: NBR 10004, NBR 10005, NBR 1006 e NBR 1007;
- 6 - <http://intranet.oxiteno.com.br>.

## 7.0 ANEXOS

SGE - Sistema de Gerenciamento de Efluentes - [Entrada de Dados do Monitoramento]

**OXITENO**

Resultados do Monitoramento de Efluentes Líquidos

Agosto 2004

Seg	Ter	Qua	Qui	Sex	Sáb	Dom
26	27	28	29	30	31	1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31	1	2	3	4	5

**SISTEMA NÃO CONTAMINADO**

1,2 DICLORETANO  mg / l

DQO  mg / l

FENÓIS  mg / l

FOSFATO  mg / l

N. TOTAL  mg / l

ÓLEOS E GRAXAS  mg / l

pH

SÓLIDOS SUSPENSOS  mg / l

VAZÃO  m<sup>3</sup> / h

ZINCO  mg / l

**SISTEMA ORGÂNICO**

1,2 DICLORETANO  mg / l

DQO  mg / l

FENÓIS  mg / l

N. AMONÍACAL  mg / l

N. TOTAL  mg / l

ÓLEOS E GRAXAS  mg / l

pH

SÓLIDOS SUSPENSOS  mg / l

VAZÃO  m<sup>3</sup> / h

PRATA  µg / l

CROMO  mg / l

Escolha a data desejada no calendário e edite os resultados nos campos adequados.

Windows Taskbar: Iniciar, Gerenciador..., SIGA - Sistem..., SGE - Sist..., Microsoft Wo..., Imagem - Paint, 15:54

ANEXO A – Planilha de Monitoramento Diário do Efluente Líquido

SGE - Sistema de Gerenciamento de Efluentes - [TabelaRelatorio]

Arquivo Editar Exibir Inserir Formatar Registros Ferramentas Janela Ajuda

**OXITENO** Relatório de Ocorrências

Data : [ ] Turno : [ ] Responsavel : [ ]

Pag 1  
Pag 2

Caso a resposta da pergunta a esquerda seja SIM, ative a caixa de opção e se necessário complemente a resposta no campo a direita.

1 - Drenagem de algum dique de contenção ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
2 - Carreta de algum Prod./Mat. prima descarregado ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
3 - Lavagem de algum equipamento ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
4 - Lavagem na Unidade Química ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
5 - Lavagem de algum Tanque ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
6 - Vazamento Inadequado de líquido para piso ? Onde ?	<input type="checkbox"/>	
7 - Desviado o Efl. Org. p/ a Bacia de Emerg.? Qual o motivo ?	<input type="checkbox"/>	
8 - Chuvas ?	<input type="checkbox"/>	
9 - Escavação com areia nas vias de acesso ? Onde ?	<input type="checkbox"/>	
10 - Lavagem de Mangotes ao longo do meio fio ? Onde ?	<input type="checkbox"/>	
11 - Lavagem área carregamento de produto ? Onde ?	<input type="checkbox"/>	
12 - Efluente Orgânico ou Sist. Não Contam. entupido ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
13 - Derrame de óleo ( mesmo que pouco ) para piso ? Onde ?	<input type="checkbox"/>	
14 - G-151 operando ?	<input type="checkbox"/>	
15 - Parada de alguma Unidade ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
16 - Partida de alguma Unidade ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
17 - Desentamboramento de algum produto ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
18 - Escoamento de Efluentes Orgânico normal no Parshal ?	<input type="checkbox"/>	
19 - Amostrador Automático funciona normalmente ?	<input type="checkbox"/>	
20 - Houve descarte do F-551 ? Qual ?	<input type="checkbox"/>	
21 - Houve descarte da Bacia de Emerg. ? Para qual Sistema ?	<input type="checkbox"/>	
22 - Contra-lavagem do M-6501 ?	<input type="checkbox"/>	
23 - Escoamento do Sist. Não Contaminado normal ?	<input type="checkbox"/>	
24 - Efluente Orgânico com formação de espuma ?	<input type="checkbox"/>	
25 - Houve abertura da PCV-1524 A ? Abertura ( % ) ?	<input type="checkbox"/>	
26 - Houve reaproveitamento do F-831 ?	<input type="checkbox"/>	

Iniciar | Gerencia... | Explorand... | Microsoft ... | Caixa de ... | SIGA - Si... | imagem - ... | SGE - ... | 09:48

ANEXO B – Planilha de Relatório de Ocorrência de Turno

<b>NOME DO RESÍDUO</b>	<b>CLASSIFICAÇÃO O NBR-10004: 1987</b>	<b>CÓDIGO DE 1987</b>	<b>CLASSIFICAÇÃO O NBR-10004: 2004</b>	<b>CÓDIGO DE 2004</b>
Lama de Cromo e Ferro	I	F099	I	D099
Resina de troca catiônica/aniônica	II	A099	II A	A099
Carvão ativo semi-saturado	II	A099	II A	A099
Anéis de Polipropileno	II	A007	II A	A007
Lixo ambulatorial	I	D004	I	D004
Lixo doméstico	II	A001 A003 A009	II A	A001 A009 A099
Sucatas de metais ferrosos	II	A004	II A	A004
Resíduo oleoso da Unidade Petroquímica	II	A099	I	F430
Tambores metálicos	II	A004	II A	A004
Lâmpadas usadas	I	F099	I	F044
Desengraxante	II	A099	I	D001
Óleo lubrificante	I	F030	I	F130
Terra diatomácea	II	A099	II A	A099
Resíduo oleoso da Unidade Química	II	A099	II A	A099
Bombonas plásticas	II	A007	II A	A007
Desengraxante (tetracloroetileno)	I	F001	I	F001
Sílica gel saturada	II	A011	II A	A011
Anéis de aço inox	III	A005	II A	A005
Materiais recicláveis (Papel, Vidro, Plástico)	III	A006 A007 A099	II B	A006, A099, A007
Catalisador tipo granulado	II	A099	II A	A099
Lama de carbonato	II	F099	I	D099
Resíduo de amina graxa etoxilada	II	A099	II A	A099
Resíduo de Unitol L-20	II	A099	II A	A099
Resíduo obsoleto 01	II	A099	I	D099
Resíduo obsoleto 02	II	A099	II A	A099

Resíduo obsoleto 03	II	A099	I	D099
Resíduo obsoleto 04	II	A099	II A	A099
Resíduo obsoleto 05	II	A099	II A	A099
Embalagens vazias	II	A099	II A	A099
Monoetanolomina com areia	II	A099	II A	A099
Nonilfenol com areia	II	A099	I	D099
Mistura de éteres glicólicos	II	A099	II A	A099
Mistura de glicóis	II	A099	II A	A099
Álcool laurílico	II	A099	II A	A099
Tambores vazios de pentóxido de vanádio	I	P120	I	P120
Pó de serra + óleo térmico	II	A099	I	F430
Dietanolamina contaminada com RENEX 60	II	A099	I	D099
Unitol L-20 contaminado com acrilato	II	A099	I	D099
EPI's com óleo térmico	II	A099	I	F430
Óleo térmico carbonizado	II	A099	I	F430
ATPEG 300 USP	II	A099	II A	A099
RENEX 70 com areia	II	A099	I	D099
Surfom CS-225 com areia	II	A099	II A	A099
Tween 327 com areia	II	A099	II A	A099
Óleo com areia	II	A099	II A	A099
Surfom R-540 com areia	II	A099	II A	A099
Líquido gerador de espuma com água	II	A099	II A	A099
Mistura de glicóis com acrilato	II	A099	I	D099
Aminas com éter metílico	II	A099	II A	A099
ATPEG 400 com água	II	A099	II A	A099
Óleo vegetal usado	II	A099	II A	A001

**ANEXO C – Tabela de Resíduos da Oxiteno**



## SISTEMA DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

### Cadastro de Resíduos

#### I - IDENTIFICAÇÃO DO RESÍDUO

Nome do Resíduo :	<input type="text"/>	Código NBR-10004 :	<input type="text"/>
Unid./Equip. Gerador :	<input type="text"/>		
Origem do Resíduo :	<input type="text"/>		
Estado Físico :	<input type="text"/>	Quant. Gerada :	<input type="text"/>
		Acondicionamento :	<input type="text"/>
Se Utilizar o Código E08, Especificar :	<input type="text"/>		
Aspecto Geral :	<input type="text"/>		
(Campo 6) Observações :	<input type="text"/>		
Estocagem Temporária :	<input type="text"/>		
Classificação NBR-10004 :	<input type="text"/>		
Composição Aproximada :	<input type="text"/>		
Poluente Potenciais :	<input type="text"/>		

#### Testes de Classificação

Lixiviação :	<input type="text"/>
Outros :	<input type="text"/>
Solubilização :	<input type="text"/>
Observações (Campo 14) :	<input type="text"/>

ANEXO D - Planilha de Cadastro dos Resíduos



Nome e Origem do Resíduo

Nome	Classificação	UnidadeGeradora
Lama de Cromo e Ferro	I	Óxido de Eteno / D-220
Resinas de troca catiônica/aniônica	II	Unidade Desmineralizadora
Carvão ativo semi-saturado	II	Glicol
Anéis de Polipropileno	II	Etanolaminas / Óxido de Eteno / D220
Lixo Ambulatorial	I	Serviço Médico
Lixo Doméstico	II	Escritório e Refeitório
Sucata de metais ferrosos	II	Unidade de Produção
Resíduo oleoso da unidade petroquímica	II	Unidades de produção
Tambores metálicos	II	Área de Entamboramento
Lâmpadas usadas	I	Instalação em geral

Data da Geração : 23/08/2004

Quantidade Gerada ( t ) :

Nº de Rótulos :

ANEXO E – Planilha de Geração de Resíduos Sólidos

Sistema de Gerenciamento de Resíduos - [Entrada de Dados]

**OXITENO**

SISTEMA DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Formulário Destinação de Resíduos

Nome e Origem do Resíduo

Destinações Habilitadas

Transportadoras Habilitadas

Estoque Atual / Classificação do Resíduo

Estoque Atual ( t ) : 0,0000      Classificação do Resíduo :

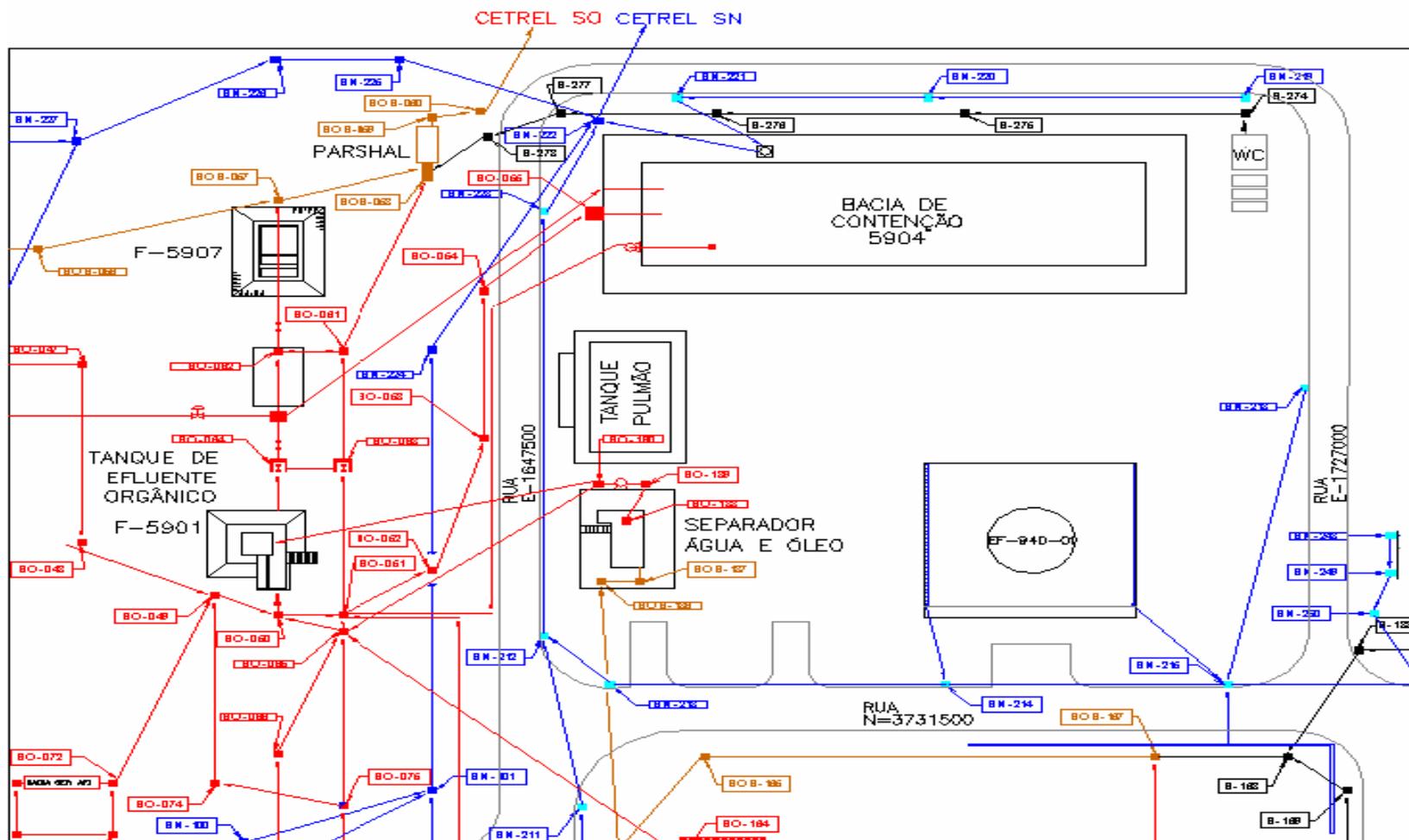
**Dados Pertinentes apenas a Resíduos Classe I**

Data de Validade da ATRP :      Destinação Máxima Permitida pela ATRP ( t ) :

Entrada de Dados : Quantidade Destinada / Data da Destinação e Valor Fiscal

Data : 23/08/2004      Quantidade ( t ) : 0,0000      Nº da NF :      Valor da NF : R\$0,00

ANEXO F – Planilha de Destinação de Resíduos Sólidos



ANEXO G – Fluxograma da Área de Efluente

