



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**



**MYRIAM KAROLAYNE SOARES VIEIRA**

**TRATAMENTO DE AREIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO VIA PIRÓLISE**

**MACEIÓ**  
**2023**

MYRIAM KAROLAYNE SOARES VIEIRA

**TRATAMENTO DE AREIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO VIA PIRÓLISE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Coorientador: Prof. Dr. Kleber Jean Leite dos Santos

**MACEIÓ**

**2023**

**Catlogação na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Maria Helena Mendes Lessa– CRB4 - 1616

V658t Vieira, Myriam Karolayne Soares.  
Tratamento de areia contaminada com petróleo via pirólise / Myriam  
Karolayne Soares Vieira. – 2023.  
63 f. : il. color.

Orientador: João Inácio Soletti.  
Coorientador: Kleber Jean Leite dos Santos.  
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) –  
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 57-63.

1. Derramamento de petróleo. 2. Pirólise 3. Areias - Contaminação.  
3. Petróleo. 4. Remediação. I. Título.

CDU: 504.5:665.61

## RESUMO

O derramamento de óleo, ocorrido em 2019, atingiu a costa brasileira e alcançou a faixa litorânea de 4.334 km em 11 estados das regiões Nordeste e Sudeste, 130 municípios e 1009 localidades. Outrossim, os contaminantes, provenientes do derramamento de petróleo, caracterizam a grande maioria dos compostos orgânicos e subprodutos classificados como poluentes ambientais prioritários. Dessa maneira, torna-se necessário buscar alternativas para mitigação dos impactos gerados e, dentre elas, encontra-se a pirólise. Em consoante, estudos apontaram que o uso do processo pirolítico para decomposição do petróleo e remediação de regiões contaminadas é promissor. Com isso, no presente trabalho, foram realizados ensaios de pirólise para promover estudos de remoção do petróleo da areia contaminada, segundo o planejamento composto central. Os parâmetros de processo estudados foram temperatura, vácuo e taxa de aquecimento, e, como variável de resposta, a percentagem de remoção do óleo. A avaliação do processo foi realizada por meio de análises estatísticas e de sensibilidade, concomitante às análises termogravimétricas e análises imediatas. Dessa forma, por meio da problemática estabelecida, da realização de ensaios experimentais para remoção de contaminantes e análises para validar a tecnologia da pirólise, tornou-se possível obter 99,85% de remoção de óleo. Por fim, foi possível comprovar a eficiência do processo de pirólise na mitigação dos impactos advindos da geração dos resíduos oleosos coletados no litoral alagoano.

**Palavras-Chave:** tratamento pirolítico, areia, petróleo, pirólise.

## ABSTRACT

The oil spill, which occurred in 2019, reached the Brazilian coast and affected the coastal strip of 4,334 km across 11 states in the Northeast and Southeast regions, 130 municipalities, and 1,009 locations. Moreover, contaminants from the oil spill comprise the vast majority of organic compounds and byproducts classified as priority environmental pollutants. Therefore, it is necessary to seek alternatives for mitigating the impacts generated, and among them is pyrolysis. Accordingly, studies have shown that the use of the pyrolytic process for oil decomposition and remediation of contaminated areas is promising. In this regard, pyrolysis tests were conducted in the present work to promote studies on the removal of oil from contaminated sand, according to the central composite design. The process parameters studied were temperature, vacuum, and heating rate, and the response variable was the percentage of oil removal. The process evaluation was performed through statistical and sensitivity analyses, as well as thermogravimetric and immediate analyses. Thus, through the established problem, the conduct of experimental tests for contaminant removal, and analyses to validate the pyrolysis technology, it was possible to obtain 99.85% oil removal. Finally, it was possible to demonstrate the efficiency of the pyrolysis process in mitigating the impacts resulting from the generation of oily waste collected on the Alagoas coast.

**Keywords:** pyrolytic treatment, sand, petroleum, pyrolysis.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Participação global no fornecimento total de energia por fonte em 2019....	14
<b>Figura 2</b> - Navios petroleiros na costa brasileira e Oceano Atlântico Sul em 2023.....	20
<b>Figura 3</b> - Derramamento de óleo ocorrido em 2019 em praias alagoanas.....	20
<b>Figura 4</b> - Evolução temporal dos locais impactados pelo derramamento de óleo, na costa brasileira, entre os meses de setembro e dezembro de 2019.....	21
<b>Figura 5</b> - Fluxograma resumido da unidade de pirólise aplicada aos resíduos provenientes da atividade de exploração e produção de petróleo e gás.....	25
<b>Figura 6</b> - Planta de pirólise usada para reciclar resíduos de pneus, plástico e borra de óleo em óleo combustível, carvão e gás combustível desenvolvida pela empresa chinesa Beston Group.....	26
<b>Figura 7</b> - Fluxograma com os processos realizados para o tratamento pirolítico da areia contaminada com petróleo.....	27
<b>Figura 8</b> - Amostra de areia contaminada com petróleo coletada nas praias.....	28
<b>Figura 9</b> - Unidade pirolítica utilizada nos ensaios de pirólise.....	32
<b>Figura 10</b> - Forno tubular utilizado como componente da unidade de pirólise.....	33
<b>Figura 11</b> - Controlador utilizado como componente da unidade de pirólise.....	33
<b>Figura 12</b> - Banho termostatizado utilizado como componente da unidade de pirólise.....	34
<b>Figura 13</b> - Condensadores utilizados como componentes da unidade de pirólise.....	35
<b>Figura 14</b> - Planejamento composto central para três fatores.....	38
<b>Figura 15</b> - Análises termogravimétricas da areia contaminada com petróleo.....	41
<b>Figura 16</b> - Percentuais de remoção de óleo obtidos para os ensaios realizados de acordo com o planejamento composto central.....	44
<b>Figura 17</b> - Amostras de areias pirolisadas obtidas por meio do planejamento experimental: (a) ponto axial inferior para temperatura e (b) ponto axial superior para temperatura.....	44
<b>Figura 18</b> - Amostras de areias pirolisadas obtidas por meio do planejamento experimental: (a) ponto axial inferior para taxa de aquecimento e (b) ponto axial superior para taxa de aquecimento.....	45

<b>Figura 19</b> - Amostras de areias pirolisadas obtidas por meio do planejamento experimental: (a) ponto axial inferior para vácuo e (b) ponto axial superior para vácuo.....	46
<b>Figura 20</b> - Efeito da temperatura para 331,82°C.....	46
<b>Figura 21</b> - Efeito da temperatura para 500°C.....	47
<b>Figura 22</b> - Efeito da temperatura para 600°C.....	47
<b>Figura 23</b> - Efeito da temperatura para 668, 20°C.....	47
<b>Figura 24</b> - Efeito da taxa de aquecimento para 3,20°C/min.....	48
<b>Figura 25</b> - Efeito da taxa de aquecimento para 20°C/min.....	48
<b>Figura 26</b> - Efeito da taxa de aquecimento para 30°C/min.....	48
<b>Figura 27</b> - Efeito da taxa de aquecimento para 36,80°C/min.....	49
<b>Figura 28</b> - Efeito do vácuo para 0 KPa.....	49
<b>Figura 29</b> - Efeito do vácuo para 10 KPa.....	50
<b>Figura 30</b> - Efeito do vácuo para 15 KPa.....	50
<b>Figura 31</b> - Efeito do vácuo para 18,40 KPa.....	50
<b>Figura 32</b> - Análise de Pareto.....	52
<b>Figura 33</b> - Valores preditos versus valores experimentais para a remoção de óleo da areia em ensaios de pirólise.....	53
<b>Figura 34</b> - Amostras de areia (a) antes da pirólise, (b) no nível axial inferior para pressão, (c) no nível central e (d) no nível axial superior para temperatura.....	54

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição do óleo cru típico.....	15
<b>Tabela 2</b> - Classificação do petróleo.....	18
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros para os diversos tipos de pirólise.....	24
<b>Tabela 4</b> - Identificação de fatores utilizados no planejamento experimental.....	39
<b>Tabela 5</b> - Combinações dos níveis codificados e descodificados dos fatores temperatura (T), taxa de aquecimento (W) e vácuo (V) para $\pm\alpha = \pm 1,682$ .....	39
<b>Tabela 6</b> - Análises imediatas das areias contaminadas e pirolisadas.....	42
<b>Tabela 7</b> - Planejamento composto central.....	43
<b>Tabela 8</b> - Efeitos estimados do planejamento composto central.....	51

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	11
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos Específicos	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	14
3.1	O mercado do petróleo	14
3.2	Composição química do petróleo	15
3.3	Derramamento de petróleo	18
3.4	Processos Termoquímicos	22
3.4.1	Combustão	23
3.4.2	Gaseificação	23
3.5	Pirólise	23
3.6	Aplicações do tratamento pirolítico	24
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	27
4.1	Material de estudo	27
4.2	Caracterização da areia	28
4.2.1	Análises termogravimétricas (TGA e DrTGA)	28
4.2.2	Análises imediatas	29
4.3	Unidade experimental	31
4.3.1	Componentes da unidade experimental	32
4.3.2	Operação da unidade experimental	36
4.4	Avaliação do processo	37
4.4.1	Cálculo da remoção de óleo	37
4.4.2	Planejamento de experimentos	37
4.4.3	Análise de sensibilidade	40

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	41
5.1	Caracterização da areia	41
5.1.1	Análises termogravimétricas (TGA e DrTGA)	41
5.1.2	Análises imediatas	42
5.2	Avaliação do processo	43
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	55
	<b>REFERÊNCIAS</b>	57

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia primária na atualidade, visto que é majoritário na oferta total de energia (30,9%), seguido do carvão (24,7%) e do gás natural (16,1%) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021).

Ainda que promova um grande desenvolvimento econômico e geração de renda, a indústria do petróleo tem impactos significativos no meio ambiente e coloca em risco a saúde humana. Petróleo bruto, óleo refinado ou outro composto de hidrocarbonetos, quando em contato com qualquer ecossistema, causam danos irreparáveis. O derramamento de óleo é uma questão mundial que polui o solo, a água subterrânea, os rios e o oceano, resultando na destruição de propriedades, recursos biológicos e vida humana (AHMED; TASLEEM; KHAN, 2018).

O derramamento de petróleo, identificado em 30 de agosto de 2019, foi o maior desastre causado por óleo bruto da história do Brasil e é considerado um dos mais extensos registrados no mundo. Segundo o último relatório publicado pelo IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), em março de 2020, o derramamento atingiu a costa brasileira e alcançou a faixa litorânea de 4.334 km em 11 estados das regiões Nordeste e Sudeste, 130 municípios e 1009 localidades.

Tem-se que o petróleo bruto é uma mistura complexa que contém uma variedade de toxinas conhecidas, incluindo compostos orgânicos voláteis (VOCs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), sulfeto de hidrogênio e metais pesados. A gravidade da exposição ocorre por ingestão, absorção por meio da pele íntegra e inalação. Os riscos toxicológicos envolvidos são graves, agudos e crônicos, com atenção especial para frações tóxicas do petróleo que podem levar à morte por intoxicação, especialmente associada aos compostos aromáticos (PENA et al., 2020).

Os contaminantes, advindos do derramamento de petróleo, caracterizam a grande maioria dos compostos orgânicos e subprodutos classificados como poluentes ambientais prioritários, por permanecerem longos períodos no ambiente e não sofrerem degradação facilmente. Dessa maneira, conhecer os compostos presentes no petróleo norteiam ações a serem realizadas na execução de processos de prevenção, mitigação e remediação de impactos ambientais (AREKHI et al., 2021; LI; SHEN; JIANG, 2019).

Com isso, há a necessidade de buscar alternativas eficientes para mitigar os impactos advindos da geração dos resíduos oleosos coletados. Tem-se que os métodos de remediação de solos contaminados com petróleo são classificados em métodos físico-químicos, térmicos ou biológicos. Dentre os métodos térmicos, diversos trabalhos retratam sobre o uso do processo pirolítico para decomposição do petróleo e remediação de regiões contaminadas com petróleo (LI et al., 2018; KANG et al., 2020; LI et al., 2020).

Com tudo isso, o objetivo geral do presente trabalho é avaliar a efetividade do tratamento pirolítico na remoção do petróleo da areia contaminada. E, brevemente, os principais objetivos específicos são realizar caracterizações das amostras utilizando análises termogravimétricas e análises imediatas, e avaliar a influência das variáveis de processo no aumento da eficiência da pirólise, através de um planejamento experimental, com análises estatísticas e de sensibilidade.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Verificar a eficiência do tratamento pirolítico na remoção do petróleo da areia contaminada proveniente das praias do litoral de alagoas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

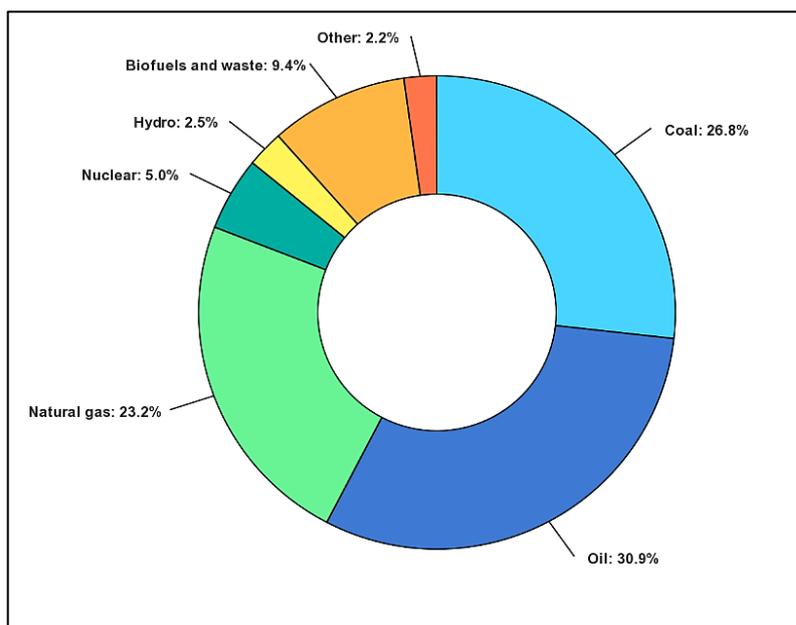
- Realizar caracterização das amostras utilizando análises termogravimétricas e análises imediatas;
- Fazer o tratamento pirolítico dos resíduos oleosos para avaliar a capacidade de remoção de tais resíduos das frações de areia coletadas;
- Avaliar a influência das variáveis de processo no aumento da eficiência da pirólise, através de um planejamento experimental, com análises estatísticas e de sensibilidade;
- Avaliar os resultados obtidos de acordo com a literatura para validação da efetividade do tratamento pirolítico, tendo em vista a porcentagem de remoção de petróleo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O mercado do petróleo

O petróleo é a principal fonte de energia primária na atualidade, visto que é majoritário na oferta total de energia (30,9%), seguido do carvão (24,7%) e do gás natural (16,1%) (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2021). Tem-se apresentada na Figura 1 o fornecimento total global de energia.

**Figura 1** - Participação global no fornecimento total de energia por fonte em 2019.



Fonte: IEA, 2021.

Considerando a produção, no ranking mundial dos maiores produtores de petróleo em 2022, estão os Estados Unidos em primeiro lugar (20,21 milhões de barris/dia), seguidos da Arábia Saudita (12,14 milhões de barris/dia) e da Rússia (10,94 milhões de barris/dia). Os demais países que participam desse ranking são Canadá, China, Iraque, Emirados Árabes, Brasil, Irã e Kuwait. O Brasil ocupa o oitavo lugar de maior produtor de petróleo no mundo, com produção média de 3,77 milhões de barris/dia (4% do total mundial) (US ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2022).

Entre os maiores consumidores de petróleo no mundo, estão os Estados Unidos que em 2021 ocupou a primeira posição, visto que consumiu 19,89 milhões de barris/dia (21% do total mundial), seguido pela China, com consumo médio de 14,76 milhões de barris/dia (15% do total mundial) e a Índia, com 4,79 milhões de barris/dia

(5% do total mundial). O Brasil ocupou o sétimo lugar, com consumo de cerca de 2,96 milhões de barris/dia (3% do total mundial) (US ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2022).

Ainda que promova um grande desenvolvimento econômico e geração de renda, a indústria do petróleo tem impactos significativos no meio ambiente e coloca em risco a saúde humana. De forma que, dentre os desastres ambientais mais graves que ameaçam a biodiversidade, a saúde e as atividades humanas, estão os que envolvem petróleo, em consequência da sua composição química altamente tóxica. Petróleo bruto, óleo refinado ou outro composto de hidrocarbonetos, quando em contato com qualquer ecossistema, causam danos irreparáveis. O derramamento de óleo é uma questão mundial que polui o solo, a água subterrânea, os rios e o oceano, resultando na destruição de propriedades, recursos biológicos e vida humana (AHMED; TASLEEM; KHAN, 2018).

### 3.2 Composição química do petróleo

Em termos da composição elementar do petróleo, a alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo indica que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo, apesar de possuírem características diferentes, produzem análises elementares semelhantes, conforme a Tabela 1 (THOMAS,2001).

**Tabela 1** – Composição do óleo cru típico.

<b>Elemento</b>	<b>Porcentagem Mássica (%)</b>
Hidrogênio	11,0 – 14,0
Carbono	83,0 – 87,0
Enxofre	0,06 – 8,0
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2,0
Metais	Até 0,3

Fonte: Thomas, 2001.

As espécies moleculares no petróleo variam de hidrocarbonetos simples a moléculas orgânicas muito complexas contendo átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, assim como pequenas quantidades de metais (vanádio, níquel, ferro e cobre). A complexidade da composição química do petróleo é ainda acrescida pelo número de isômeros possíveis, que aumentam com a massa molecular (SPEIGHT, 2006). A composição química do petróleo pode variar não apenas em relação ao local ou região, mas também de acordo com a profundidade em um mesmo poço. Diante da complexidade de sua composição não existem dois petróleos idênticos (SPEIGHT, 2002).

O petróleo é constituído principalmente por três tipos de hidrocarbonetos, parafinas, os naftênicos e os aromáticos (SPEIGHT, 2006). No petróleo são encontradas parafinas normais e ramificadas, que vão do metano até 45 átomos de carbono. As parafinas normais, geralmente, representam cerca de 15 a 20% do petróleo, todavia pode haver variações entre limites consideravelmente amplos (3 a 35%) (THOMAS, 2001).

Os compostos naftênicos são alcanos cíclicos possuindo cinco ou seis átomos de carbono, também conhecidos com o nome de cicloalcanos. Estes compostos podem chegar até 60% da composição total de hidrocarbonetos totais nos óleos brutos, apresentando substituintes parafínicos em sua estrutura. Tais compostos atingem uma ampla faixa de massas moleculares e são normalmente encontrados entre os diferentes produtos destilados do petróleo (SPEIGHT, 2006).

Os hidrocarbonetos aromáticos são hidrocarbonetos caracterizados pela presença de um ou mais núcleos aromáticos em sua estrutura. A maioria desses compostos apresentam cadeias parafínicas, anéis naftênicos e anéis aromáticos secundários formando estruturas mistas (SPEIGHT, 2006). Eles são divididos em hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (HMAs), onde estão presentes o benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos (BTEX), conhecidos por serem altamente carcinogênicos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), como naftaleno, fenantreno e antraceno (VEJANI, 2016).

Na composição química do petróleo além dos hidrocarbonetos estão presentes os compostos com heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre) e metais. Em geral, a concentração de compostos nitrogenados no óleo bruto é baixa, variando entre 0,1 e 1,7% (THOMAS, 2001). Eles podem apresentar combinações com outros

heteroátomos em sua estrutura e ocorrem na forma de piridinas, pirróis, índol e porfirinas (SPEIGHT, 2006).

Entre os compostos heteroatômicos do petróleo, os sulfurados estão entre os mais importantes. Geralmente, quanto maior a densidade do óleo bruto, menor o °API e maior é o teor de enxofre. O enxofre total no óleo bruto pode variar de 0,04% m/m no petróleo bruto leve, °API maior que 30, para cerca de 5,0% para o petróleo bruto pesado, °API menor que 22 (SPEIGHT, 2006).

Os compostos sulfurados são normalmente instáveis termicamente e ocorrem principalmente como tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e benzotiofenos. Os quatro primeiros podem ser divididos em espécies cíclicas e acíclicas (alquil e aril e seus derivados), já os tiofenos correspondem aos compostos que apresentam anéis aromáticos em sua composição como benzo, dibenzo, naftobenzo-tiofenos e outros derivados (TISSOT; WELTE, 1985). Os problemas típicos causados por tais compostos incluem o envenenamento e desativação do catalisador, o alto consumo de hidrogênio em processamento, e a corrosão de equipamentos (ÁVILA et al, 2014).

Ademais, o oxigênio em compostos orgânicos é encontrado na forma de ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos (SPEIGHT, 2006). Ácidos carboxílicos e fenóis são os principais compostos oxigenados que compõem o petróleo. Embora os ácidos naftênicos prevaleçam, os ácidos alifáticos também estão presentes no petróleo. Os fenóis e, particularmente os cresóis, são abundantes na fração ácida do petróleo (TISSOT; WELTE, 1985).

Os constituintes metálicos são encontrados em todo tipo de petróleo na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada do óleo ou na forma de compostos organometálicos presentes nas frações mais pesadas dos óleos (resinas e asfaltenos) (SPEIGHT, 2006).

Os contaminantes, advindos do derramamento de petróleo, caracterizam a grande maioria dos compostos orgânicos e subprodutos classificados como poluentes ambientais prioritários, por permanecerem longos períodos no ambiente e não sofrerem degradação facilmente. Dessa maneira, conhecer os compostos presentes no petróleo norteiam ações a serem realizadas na execução de processos de prevenção, mitigação e remediação de impactos ambientais (AREKHI et al., 2021; LI; SHEN; JIANG, 2019). A classificação do petróleo, de acordo com os seus constituintes, está disposta na Tabela 2 abaixo.

**Tabela 2** – Classificação do petróleo.

<b>Classe</b>	<b>Características</b>	<b>Local</b>
Parafiniconaftênico	Teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%, baixo teor de enxofre, teor de naftênicos entre 25 e 40%. Densidade e viscosidade maior que os parafinicos.	A maioria dos petróleos produzidos na bacia de Campos no Rio de Janeiro.
Naftênica	Temos aqui um número pequeno de óleos. Baixo teor de enxofre e se originam da alteração bioquímica de óleos parafinicos e parafinicosnaftenicos.	Alguns óleos da América do Sul, da Rússia e do Mar do Norte.
Aromática intermediária	Possui de 10 a 30% de asfaltenos e resinas e teor de enxofre acima de 1%. Baixo teor de monocromáticos e elevado teor de tiofenos e de dibenzotiofenos, com densidade maior que 0,85.	Alguns óleos do Oriente Médio, África Ocidental, Venezuela, Califórnia, Mediterrâneo.
Aromáticonaftênico	Derivados dos óleos parafinicos e parafiniconaftênicos, podendo conter mais de 25% de resinas e asfaltenos, e teor de enxofre entre 0,4 e 1%.	Alguns óleos da África Ocidental.

Fonte: Thomas, 2001.

Segundo Lourenço et al. (2020), o óleo encontrado nas praias brasileiras decorrente do derramamento em 2019 era aparentemente alcatrão, possuindo aspecto sólido e mais denso que a água do mar. Um aspecto importante da ciência do derramamento de óleo é entender como os compostos do óleo derramado, especialmente os componentes tóxicos, mudam com o intemperismo (EVANS, 2017).

### **3.3 Derramamento de petróleo**

Entre 1970 e 2020, 50% dos grandes derramamentos de óleo no mar ocorreram em águas abertas. Colisões e aterramentos compõem 58% das causas desses derramamentos. Ademais, mais de 70 % das principais causas de poluição por navios são oriundas de derramamento de petróleo e seus derivados (ITOPF, 2020).

Anualmente, em todo o mundo, estima-se que mais de 600 milhões de toneladas de petróleo e derivados, como combustíveis e lubrificantes, entram em contato com o mar, tendo como origem as mais diversas fontes. Os maiores

vazamentos de óleo que se originaram de naufrágio ou colisão de superpetroleiros foram os mais catastróficos para o ambiente marinho (CASTRO; HUBER, 2012).

A ocorrência de eventos e incidentes por derramamento de óleo são comuns desde os anos 70, como o acidente no Ixtoc I, no Golfo do México, em 1979, onde não foi possível controlar o fluxo de hidrocarbonetos provenientes do reservatório, o que causou um enorme incêndio, resultando no colapso da plataforma (NASPOLINI, 2018).

A explosão da plataforma Deepwater Horizon, no Golfo do México, ocorrida em 2010, derramou 200 milhões de galões de óleo no Golfo do México, sendo considerado o mais amplo registrado. O acidente aconteceu em uma região do Golfo do México classificada como águas profundas e deve servir de alerta para países como Brasil, Noruega e os da costa oeste do continente Africano devido ao intenso crescimento das atividades de exploração e produção de petróleo em águas profundas nessas regiões (SKOGDALEN; VINNEM, 2011).

São outros exemplos de desastres com óleo bruto em escala mundial o Hebei Spirit, em 2007, na Coreia do Sul; Tasma Spirit, no Paquistão, em 2003; Sea Empress, em 1996, e MV Braes, em 1993, ambos no Reino Unido; Exxon Valdez, em 1989, no Alaska (Estados Unidos); e a destruição do Delta do Níger, na Nigéria, por mais de vinte anos de derramamento de óleo e extração descontrolada. Acidentes de magnitude similar aos ocorridos na costa do Brasil têm crescido, evidenciando a importância do monitoramento destas atividades e a aplicação de políticas de efetivas reduções dos impactos ambientais (PENA et al., 2020).

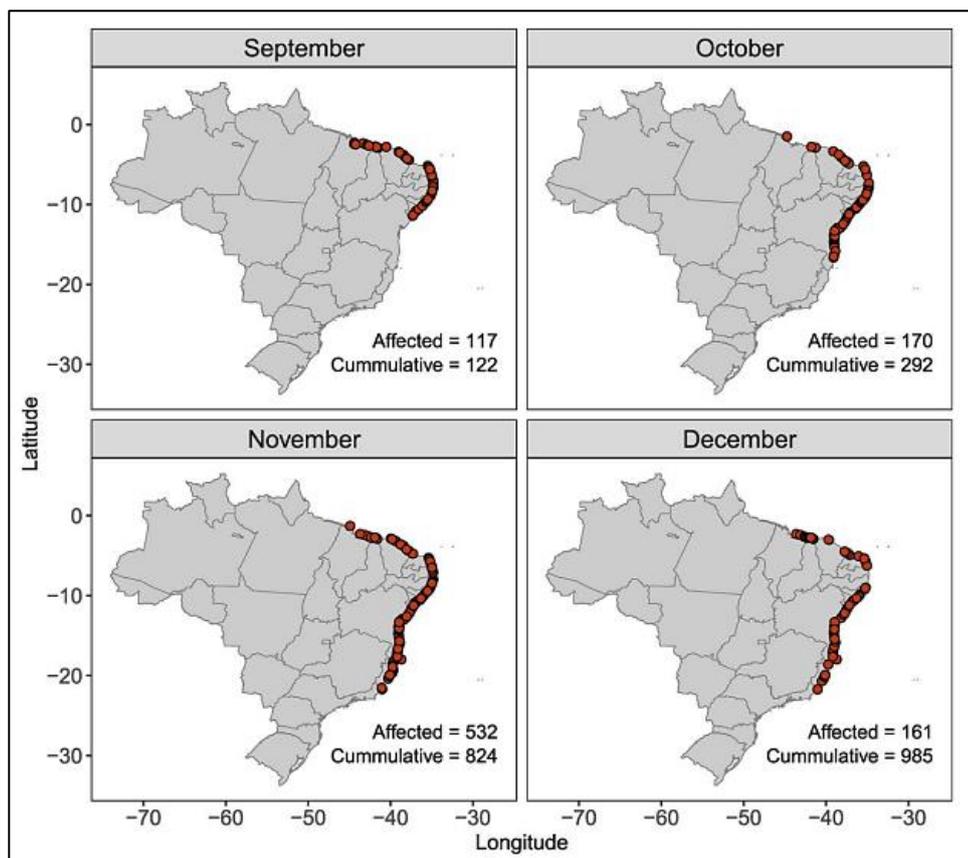
No Brasil, os incidentes que se destacam são o vazamento do oleoduto na Baía de Guanabara (2000) e o afundamento da P-36 (2001), ambos da Petrobras, e os incidentes no Campo de Frade (2011; 2012), operado pela Chevron (NASPOLINI, 2018). E, recentemente, em 2019, foi registrada a maior tragédia ambiental por derramamento de petróleo da história do Brasil (IBAMA, 2020).

O Brasil possui posições estratégicas para rotas de petroleiros e demais navios cargueiros (ZACHARIAS; GAMA; FORNARO, 2021). O aumento no tráfego marítimo contribuiu para o número de acidentes e derramamentos registrados com petroleiros na costa brasileira nos últimos anos. Apresenta-se, na Figura 2, o tráfego de navios transportando petroleiros na costa brasileira em 2023.



pesca de subsistência (SOARES et al. 2020a). Na Figura 4, apresenta-se a evolução temporal dos lugares impactados pelo derramamento de óleo, na costa brasileira, entre os meses de setembro e dezembro de 2019.

**Figura 4** – Evolução temporal dos locais impactados pelo derramamento de óleo, na costa brasileira, entre os meses de setembro e dezembro de 2019.



Fonte: Soares et al., 2020a.

De agosto de 2019 a janeiro de 2020, mais de 5.000 toneladas de óleo foram retiradas das areias, pântanos e recifes de corais das praias, desde o estado do Maranhão até as costas do sudeste (SOARES et al. 2020a; SOARES et al. 2020b). Análises recentes indicam que o óleo encontrado ao longo toda a costa brasileira tem a mesma origem por causa suas características semelhantes: alcatrão sólido, mais denso que a água do mar, com formação de emulsões estáveis ou metaestável a partir de processos de intemperismo (LOURENÇO et al. 2020; KELVIN et al. 2021).

No óleo bruto orgânico encontrado nas areias contaminadas advindas do litoral de alagoas, por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GS-MS) e pelo método SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), foram identificados 41 compostos, 9 hidrocarbonetos policromáticos, 18 hidrocarbonetos

alifáticos, 13 hidrocarbonetos aromáticos e tolueno. O intemperismo pode ter sido responsável pela não detecção dos compostos o-xileno, m-xileno e p-xileno nas amostras (SOARES, 2021).

Com base nessas análises feitas por Soares (2021), tornou-se possível identificar alguns compostos tóxicos, persistentes e altamente poluentes (naftaleno, dibenzotiofeno, fenantreno) em diferentes regiões do litoral alagoano que podem causar sérios problemas ambientais e de saúde (SOARES, 2021 apud WU et al., 2021).

Para mais, nas análises das amostras de petróleo bruto coletadas, os elementos Hg, As, Cd, Pb e Zn apresentaram as maiores concentrações em relação ao Cr e Cu. No entanto, a variação no nível de concentração entre as amostras de petróleo bruto para cada elemento pode estar associada à exposição e degradação ambiental da fração analisada. Após o derramamento de óleo no litoral alagoano, os elementos Hg, As, Pb e Cu apresentaram valores de concentração acima do permitido pela legislação brasileira (SOARES, 2021).

Para o óleo de cinco águas marinhas diferentes em Alagoas, os perfis cromatográficos foram bastante semelhantes, sendo a principal diferença a área e as intensidades do composto. Segundo Soares (2021), tal diferença pode estar associada a processos físico-químicos como evaporação, emulsificação, dissolução e biodegradação causada pelo intemperismo devido a ventos, água, sol e marés.

Outrossim, tendo conhecimento da composição das areias contaminadas encontradas no litoral de alagoas, torna-se necessário buscar alternativas eficientes para mitigar os impactos advindos da geração dos resíduos oleosos coletados, entre elas encontram-se os processos termoquímicos.

### **3.4 Processos termoquímicos**

Tradicionalmente os aterros têm sido o principal destino para a eliminação de resíduos domésticos, comerciais e industriais, todavia tal solução é limitada, tendo em vista que os aterros existentes devem atingir a sua capacidade máxima de acúmulo e com a impossibilidade de abertura de novos aterros principalmente devido às questões ambientais (MAGALHÃES et al., 2008).

O desenvolvimento dos processos termoquímicos nas últimas décadas indica que os aterros sanitários sejam formas temporárias de armazenamento de resíduos,

entre tais processos, a pirólise surge como uma alternativa de destinação adequada de materiais com potencial poluidor, visto que se trata de uma tecnologia de conversão termoquímica promissora, tendo em vista a flexibilidade do processo que permite ser conduzido na direção do favorecimento da obtenção de um ou outro subproduto (líquido, sólido ou gasoso) (PEDROZA et al., 2014).

A conversão termoquímica pode ser realizada utilizando combustão, gaseificação e pirólise (UCAR; OZKAN, 2008). Na atualidade, a pirólise é uma tecnologia em ascensão, ainda que, no Brasil, essa tecnologia de tratamento não seja muito difundida devido, principalmente, a fatores econômicos e tecnológicos (OLIVEIRA, 2006).

#### **3.4.1 Combustão**

Na combustão, a biomassa é misturada a oxigênio gasoso em quantidades maiores ou iguais à estequiometria para combustão completa, utilizando temperaturas entre 700 e 1500 °C e gerando principalmente água e dióxido de carbono. Apesar da baixa eficiência para geração de eletricidade, 15% para plantas pequenas e 30% para plantas maiores e mais modernas, o custo é competitivo quando são usados rejeitos ou resíduos (ALMEIDA, 2008). Para mais, o processo de combustão ainda apresenta questões de operação a serem melhoradas, como as emissões de monóxido de carbono e o manuseio das cinzas geradas (ALMEIDA, 2008).

#### **3.4.2 Gaseificação**

A gaseificação é um processo de degradação térmica dos resíduos na presença de ar, oxigênio puro ou vapor de água (ALMEIDA, 2008). A temperatura de gaseificação é na faixa de 500 °C a 1300 °C e o principal produto gerado é o gás de síntese, mais conhecido como syngas, composto por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) que pode ser convertido em diferentes produtos químicos, além de combustíveis renováveis e limpos (BASU, 2010).

#### **3.4.3 Pirólise**

O processo de pirólise é caracterizado pela degradação térmica na ausência total ou parcial de oxigênio dando origem a produtos líquidos (alcatrão, licor pirolenhoso ou óleo), sólidos (biocarvão, carvão ou coque) e gasosos (gases não

condensáveis como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>), os quais são denominados de acordo com a natureza da matéria-prima (ABHIJEET et al., 2019).

A depender das condições e dos parâmetros experimentais envolvidos no processo, a pirólise pode ser classificada em lenta, intermediária, rápida e flash, como apresentado na Tabela 3. Onde a qualidade dos produtos gerados, está diretamente associada à manutenção dos parâmetros operacionais do processo pirolítico (LEWANDOWSKI; JANUSZEWICZ; KOSAKOWSKI, 2019). O balanço energético do processo de pirólise pode ser positivo, se produzir energia suficiente para o consumo tornando-se, fator importante para ampliação de pesquisas nesta área (LIMA, 1995).

**Tabela 3** – Parâmetros para os diversos tipos de pirólise.

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

Fonte: Adaptado de FANG; SMITH JR; XU (2020).

Durante a pirólise, os componentes orgânicos da biomassa são decompostos termicamente para liberar uma fase de vapor, enquanto a fase sólida residual permanece. Na fase de vapor, compostos polares e de alto peso molecular são resfriados para produzir a fase líquida, enquanto compostos de baixo peso molecular (gases não condensáveis) permanecem como fase gasosa (SANCHES, 2019). Essa última fase possui elevado poder calorífico, o qual é suficiente para suprir as necessidades de energia da planta de pirólise ou ser empregada em motores de combustão, turbinas a gás e dispositivos operacionais (LAZZARI, 2019).

### **3.5 Aplicações do tratamento pirolítico**

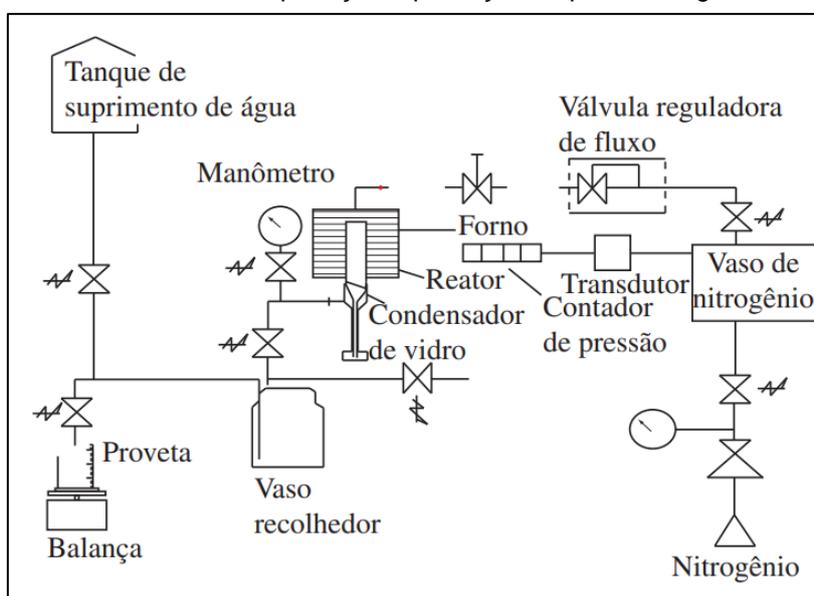
As primeiras experiências práticas com reatores pirolíticos foram desenvolvidas por F. Winkler no ano de 1926, na Alemanha. No final da Segunda Guerra Mundial os alemães, utilizaram os resultados destes estudos e obtiveram do lixo gases combustíveis como o metano e o isobutano, cujos moveram suas frotas (LIMA, 1995).

No Brasil, em 1998, a Petrobras iniciou testes para o coprocessamento dos pneus com rochas de xisto pirobetuminoso. O Processo Petrosix, como é conhecido,

foi desenvolvido para a retortagem do xisto, por meio de pirólise, a 450 °C. A energia necessária para a pirólise era fornecida pela corrente endógena de gás do processo aquecido externamente, até 480 °C, quando era reinjetado na zona de retortagem. Os produtos resultantes deste processo eram gás combustível, enxofre, GLX (Gás Liquefeito de Xisto) e óleo combustível, obtendo como subprodutos as cinzas de xisto. No processo Petrosix, para cada tonelada de pneus coprocessado eram gerados 530 kg de óleo, 40 kg de gás, 300 kg de negro fumo e 100 kg de aço (CAMILLIS, 2010 apud LAGARINHOS; TENORIO, 2008).

Diversos trabalhos retrataram o uso do processo pirolítico para decomposição de petróleo ou remediação de regiões contaminadas com petróleo. Oliveira et al. (2009) realizou a caracterização e pirólise de resíduos provenientes da atividade de exploração e produção de petróleo e gás, na Bacia de Campos. Oliveira et al. (2009) concluiu que pirólise a 450 °C de resíduos sólidos offshore reduz o volume de resíduo gerado demonstrando ser uma das soluções para a questão de destinação final de resíduos no, segue o fluxograma da unidade de pirólise utilizada.

**Figura 5** – Fluxograma resumido da unidade de pirólise aplicada aos resíduos provenientes da atividade de exploração e produção de petróleo e gás.



Fonte: Oliveira et al.,2009.

Yang et al. (2023) aplicaram a pirólise em borra oleosa, de forma que a temperatura ótima de pirólise para recuperação de óleo foi de 500 °C, na qual a fração líquida teve um rendimento de 44,33%.

Undri (2013), Wang et al. (2020a) e Wang et al. (2020b) aplicaram o tratamento pirolítico em resíduos de pneus como alternativa para evitar o descarte deste material contaminado, obtendo produtos com valor agregado. Enquanto, Lam et al. (2016) aplicaram o processo pirolítico no reaproveitamento de óleo residual, uma vez que foi possível gerar produtos de pirólise potencialmente úteis para reutilização.

Diante dos estudos apresentado, torna-se possível constatar a eficiência do tratamento pirolítico. Para mais, a tecnologia da pirólise tem obtido destaque no gerenciamento de resíduos, pois é capaz de reduzir em até 90% o volume de resíduos, além de possibilitar o fornecimento de matérias-primas para indústrias de diversos segmentos (OLIVEIRA et al., 2009).

Na Figura 6, tem-se o exemplo de uma planta de pirólise desenvolvida pela empresa chinesa Beston Group que é comprometida em ser líder global em regeneração de recursos, desenvolvendo plantas de pirólise e integrando soluções com inovação, tecnologia, responsabilidade ambiental e que promovem alta lucratividade. A empresa é líder no segmento e possui clientes em todo o mundo, como em Filipinas, Paraguai, Chile, Reino Unido, África do Sul, Hungria, Indonésia, Romênia, Nigéria, Jordânia, Zimbábue e Brasil (BESTON GROUP, 2023).

**Figura 6** – Planta de pirólise usada para reciclar resíduos de pneus, plástico e borra de óleo em óleo combustível, carvão e gás combustível desenvolvida pela empresa chinesa Beston Group.

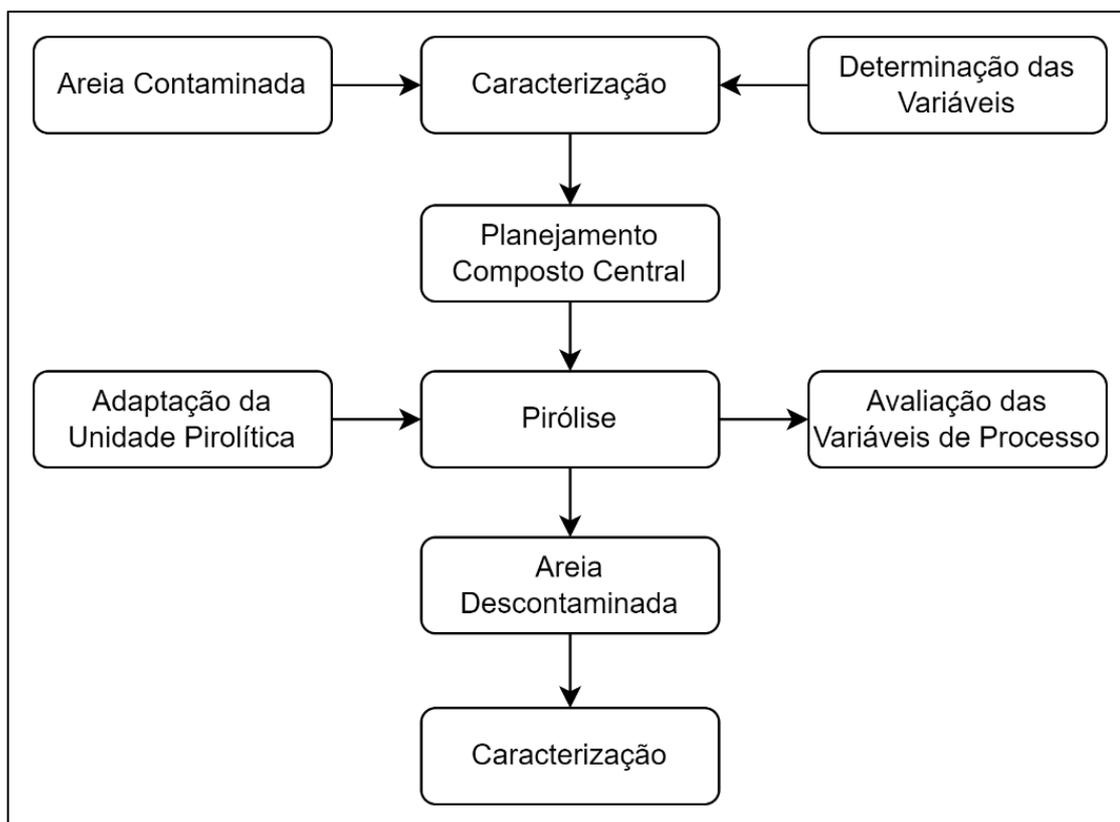


Fonte: Beston Group, 2023.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, estão descritas as etapas que compõem a metodologia do presente trabalho. Inicialmente, foram realizadas análises para caracterização das amostras de areia contaminada. Posteriormente, tendo posse dos resultados das análises, foram determinadas as melhores condições para a realização da pirólise com base no planejamento experimental composto central. Em seguida, realizou-se a caracterização das amostras de areia pirolisada e avaliou-se as variáveis de processo. O fluxograma a seguir estabelece, de forma geral, a sequência dos processos realizados na presente pesquisa.

**Figura 7** – Fluxograma com os processos realizados para o tratamento pirolítico da areia contaminada com petróleo.



Fonte: Autora, 2022.

### 4.1 Material de estudo

Os resíduos sólidos foram coletados, segundo a NBR 10007/2004, com o auxílio da força-tarefa formada por pesquisadores da Universidade Federal de Alagoas que está monitorando, avaliando e remediando os efeitos causados pelo derramamento de óleo na costa brasileira, principalmente no litoral alagoano, ocorrido

em 2019. Para mais, os principais pontos de coleta foram as praias listadas a seguir: Pontal do Peba, Miai de Baixo, Maragogi, Japaratinga e Feliz Deserto. De modo que, cerca de 20kg dos materiais recolhidos serão submetidos ao quarteamento manual até se obter uma amostra representativa para a realização dos ensaios pirolíticos, como apresentado na Figura 8.

**Figura 8** - Amostra de areia contaminada com petróleo coletada nas praias.



Fonte: Autora, 2022.

## **4.2 Caracterização da areia**

Na areia contaminada com petróleo e na areia tratada foram realizadas análises termogravimétricas (TGA e DrTGA) para avaliar o comportamento térmico e análises imediatas para determinar os teores de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo.

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

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica pela qual se obtém um estudo do comportamento térmico de materiais carbonosos. A análise é aplicada em amostras para determinar a alteração da massa em relação à mudança de temperatura em uma atmosfera oxidante controlada, podendo definir a temperatura

ideal para a queima total da amostra (GEORGES, 2011; PARTHASARATHY et al., 2011).

Na presente pesquisa, aplicou-se a análise termogravimétrica para os eventos de perda de massa e as temperaturas de degradação. Utilizou-se uma massa de 10mg de amostra, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C e sob um fluxo de nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) a 20 mL/min. As análises foram realizadas com o auxílio de uma termobalança Shimadzu, modelo DTG-60H.

#### **4.2.2 Análises imediatas**

As análises imediatas consistem em isolar os componentes de um dado material com o intuito de sua qualificação e/ou quantificação (JUNGES, 2015). Tais análises determinam o teor de cinzas, o teor de materiais voláteis, o teor de carbono fixo e o teor de umidade. No presente estudo, as análises imediatas têm como objetivo auxiliar na classificação do petróleo encontrado na areia contaminada.

##### **4.2.2.1 Teor de cinzas**

A determinação do teor de cinzas objetiva indicar a quantidade de material inerte residual (JENKINS, 1990). Para a realização dos ensaios, em balança analítica da marca Shimadzu, pesou-se amostras de 1g em cadinhos de porcelana que foram previamente calcinados, arrefecidos e pesados. As amostras foram colocadas no interior da mufla e submetidas a um aquecimento de 800°C durante 3 horas para que houvesse a calcinação de toda a matéria orgânica. Posteriormente, os cadinhos foram transferidos para o dessecador até atingir a temperatura ambiente (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). Em seguida, as amostras foram submetidas a novas pesagens para realização do cálculo do teor de cinzas, conforme a Equação 1.

$$Cinzas (\%) = \frac{M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

Onde,  $M_{inicial}$  representa a massa da amostra antes de ser submetida ao aquecimento na mufla e  $M_{final}$  representa a massa da amostra após ser submetida ao aquecimento na mufla.

#### 4.2.2.2 Teor de materiais voláteis

Para a determinação da porcentagem de substâncias voláteis presentes nas amostras avaliadas, em balança analítica da marca Shimadzu, pesou-se amostras de 2g em cadinhos de porcelana que foram previamente calcinados, arrefecidos e pesados. As amostras foram colocadas no interior da mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir temperatura de 500 °C, permanecendo por nessa temperatura por 10 min. Posteriormente, os cadinhos foram transferidos para o dessecador até atingir a temperatura ambiente (BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). Em seguida, as amostras foram submetidas a novas pesagens para realização do cálculo do teor de materiais voláteis, conforme a Equação 2.

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

Onde,  $M_{\text{inicial}}$  representa a massa da amostra antes de ser submetida ao aquecimento na mufla e  $M_{\text{final}}$  representa a massa da amostra após ser submetida ao aquecimento na mufla.

#### 4.2.2.3 Teor de carbono fixo

O carbono fixo representa o carbono que permanece no petróleo após a eliminação da umidade e dos materiais voláteis (JENKINS, 1990; BORSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). Todavia, não representa a quantidade total de carbono presente na amostra, tendo em vista que parte do carbono é volatilizado na forma de hidrocarbonetos (SANTOS, 2021). Dessa maneira, o teor de carbono fixo foi calculado conforme a Equação 3.

$$\text{Carbono Fixo (\%)} = 100 - [\text{Cinzas (\%)} + \text{Voláteis (\%)}] \quad (3)$$

#### 4.2.2.4 Teor de umidade

A análise do teor de umidade objetiva determinar a quantidade de água presente em uma determinada amostra. A determinação desse teor foi realizada de acordo com o método descrito na Farmacopeia Brasileira (1988), o qual é baseado na perda de massa por meio de uma operação de secagem em estufa. Para a realização dos ensaios, em balança analítica da marca Shimadzu, pesou-se amostras de 15g em

béqueres, as quais foram colocadas em uma estufa por 12h à uma temperatura de 110°C. Posteriormente, os béqueres foram acondicionados em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram submetidas a novas pesagens para realização do cálculo do teor de umidade, conforme a Equação 4.

$$Umidade (\%) = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad (4)$$

Onde,  $M_{inicial}$  representa a massa da amostra antes da secagem em estufa e  $M_{final}$  representa a massa da amostra após secagem em estufa.

### 4.3 Unidade experimental

A unidade experimental utilizada para a realização dos ensaios pirolíticos foi composta por um forno tubular modelo JUNG de 1 kW - LT6 2010, o qual foi aquecido por um conjunto de resistências elétricas que chegavam a 1000 °C, composto por um controlador de temperatura e de taxa de aquecimento, modelo JUNG J400, com contador de consumo elétrico e um sistema de resfriamento independente composto por um banho termostatizado.

O sistema de refrigeração, que permitia a circulação de água fria, foi constituído por quatro condensadores construídos em aço inox 316 e associados de forma mista, em contracorrente e em paralelo, com os gases gerados do forno, que eram liquefeitos e acumulados em um recipiente de vidro, enquanto os gases não condensáveis eram succionados por meio da bomba de vácuo. Para a captação dos gases contaminantes (SOx e NOx), foram utilizadas três soluções, a primeira contendo isopropanol 80 %, a segunda com peróxido de hidrogênio 3 % e a terceira composta de nitrato de potássio 0,02 mol/L.

Na Figura 9, pode-se ver uma representação da unidade experimental, a qual foi utilizada para avaliar a capacidade remoção de resíduos oleosos das frações de areia coletadas.

**Figura 9** – Unidade pirolítica utilizada nos ensaios de pirólise.



Fonte: Autora, 2022.

#### **4.3.1 Componentes da unidade experimental**

A seguir estão descritos os principais componentes da unidade pirolítica. O projeto da unidade de pirólise foi desenvolvido por Santos (2021) e adaptado para ser aplicado à presente pesquisa.

O forno tubular, apresentado na Figura 10, possuía um refratário cerâmico de 130 mm de espessura, revestido de uma camada com 70 mm de lã de rocha e uma carcaça construída em aço escovado, com 2,5 mm de espessura. O forno foi posicionado verticalmente, para que fosse possível acomodar o reator na mesma direção. Dessa forma, tornou-se possível a ocorrência dos ensaios pirolíticos em batelada e leito fixo. Ao redor do forno havia quatro resistências elétricas, de 250 W cada, associadas em paralelo.

**Figura 10** – Forno tubular utilizado como componente da unidade de pirólise.



Fonte: Autora, 2022.

O módulo de controle do forno, apresentado na Figura 11, foi composto de dois controladores, supridos por termopares (tipo E). Tais elementos estavam posicionados no interior do reator, entre as resistências e a área externa. Para o controle de temperatura, utilizou-se os dados do termopar no interior do reator, enquanto o externo foi utilizado para a verificação das resistências elétricas.

**Figura 11** – Controlador utilizado como componente da unidade de pirólise.



Fonte: Autora, 2022.

O banho termostatizado, apresentado na Figura 12, foi operado à temperatura de 10 °C, em circuito fechado de água. O reator de pirólise e a tubulação que o interliga

aos condensadores foi construído em aço inox (ASTM A-312 Grau 316). A capacidade do reator era de 1,1 L, massa de 5,0 kg e resistente a uma pressão interna de 73,7 MPa.

**Figura 12** – Banho termostatzado utilizado como componente da unidade de pirólise.



Fonte: Autora, 2022.

Outrossim, utilizou-se uma bomba de vácuo do tipo de palhetas deslizantes, a qual inicialmente foi escolhida devido à sua estabilidade na pressão de operação, com capacidade de -40 KPa. Todavia, durante os ensaios de pirólise só foi possível atingir um vácuo de valor máximo 20 KPa.

Os condensadores, apresentados na Figura 13, tinham como finalidade possibilitar a mudança de fase entre os gases condensáveis, provenientes da reação de pirólise ocorrida no reator, por intermédio da troca térmica com a água gelada, advinda do banho termostatzado, possibilitando a liquefação de tais gases. A disposição dos condensadores foi vertical, posicionados sob uma estrutura metálica a uma altura de 1 m do solo, o que permitiu uma angulação em 45° da tubulação de saída do reator, visando minimizar a formação de acúmulos e possibilitar uma melhor ergonomia durante a operação da unidade.

**Figura 13** - Condensadores utilizados como componentes da unidade de pirólise.



Fonte: Autora, 2022.

Nos condensadores havia conexões que tinham como finalidade interligar o circuito de gases da pirólise, em forma de serpentina, permitindo o direcionamento do material liquefeito aos recipientes de vidro, responsáveis pelo seu acondicionamento. Ademais, havia uma tubulação de PVC, com diâmetro nominal de 25 mm, segundo a NBR 5648/1999, de 3500 mm de comprimento, entre os condensadores e o banho termostaticado, compondo o circuito da água gelada.

Para a interação energética entre os fluidos, gases da pirólise e a água gelada, foi aplicado um arranjo misto. A distribuição da alimentação e da saída do sistema de água gelada foram paralelas nos quatro trocadores de calor duplo tubo. Ademais, os trocadores de calor eram compostos por dois tubos, em aço inox (ASTM A-312 Grau 316), um de  $\frac{3}{4}$ " e outro de 2", ambos com 800 mm de comprimento.

Para mais, foi adicionado ao sistema um isolamento térmico blindado de polietileno com 10 mm de espessura, objetivando mitigar a perda de calor do ambiente para o fluido frio e, conseqüentemente, contribuir com a diminuição da taxa de transferência de calor, com os gases provenientes do reator de pirólise.

### **4.3.2 Operação da unidade experimental**

Para operação da unidade, o primeiro componente acionado foi banho termostaticado e a temperatura desejada foi programada no painel, seguindo o planejamento experimental. Realizou-se uma inspeção para verificar possíveis vazamentos no circuito de fluido frio, caso algum vazamento tivesse sido identificado, o banho teria sido desligado e seria realizada uma manutenção para correção. Após verificação e conformidade do funcionamento, esperou-se 30 minutos para que a temperatura desejada fosse atingida.

O segundo componente ativado foi a bomba de vácuo, de forma que o equipamento foi conectado à rede elétrica e o botão de ligar foi acionado. Realizou-se uma inspeção para verificar possíveis vazamentos, caso fosse identificado, a bomba teria sido desligada e uma manutenção corretiva seria realizada. Após verificação e conformidade do funcionamento, aguardou-se 15 minutos para que a pressão desejada fosse atingida.

A amostra a ser pirolisada foi devidamente pesada e inserida no reator. Verificou-se se a vedação para a tampa do reator estava adequada. Posteriormente, foi feita a averiguação do posicionamento dos recipientes coletores de condensados e, após interligar a tubulação que sai do reator aos condensadores, foi realizada uma nova inspeção, buscando vazamentos, obstruções ou irregularidades nos circuitos do fluido quente e do fluido frio. Estando tudo em conformidade, foi programada a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de residência do reator, no módulo de controle do forno, e o forno foi acionado. Uma nova inspeção foi feita, buscando possíveis vazamentos no circuito de fluido quente e, caso alguma irregularidade fosse identificada, o local seria marcado, o circuito seria desligado e uma manutenção seria realizada.

Estando tudo em conformidade operacional e os parâmetros em concordância com o planejamento experimental, os ensaios foram iniciados e foram realizados acompanhamentos periódicos durante a ocorrência das pirólises. Ao término de cada ensaio, o forno era desligado e aguardava-se o completo resfriamento do reator, de forma que atingisse a temperatura ambiente. Posteriormente, a bomba de vácuo e o banho termostaticado eram desligados.

Em seguida, o reator era aberto com as ferramentas adequadas e com muito cuidado, para que as amostras não fossem contaminadas. Logo depois, a massa da

amostra pirolisada era registrada. Ao final de cada rodada pirolítica, foi realizada a limpeza dos equipamentos e circuitos da unidade.

Para a operação da unidade, foram adotadas as medidas de segurança adequadas. Durante a realizações dos ensaios, um supervisor monitorou a pesquisadora. Foram utilizados todos os equipamentos de proteção individual (EPIs) necessários, tais como jaleco, óculos, protetor facial, máscara semifacial com filtros duplos para vapores orgânicos e proteção para particulados, e luvas térmicas para alta temperatura. Outrossim, a unidade possuía exaustor, extintores de incêndio, rota de fuga, mapa de riscos, procedimento de operação e números de emergência visíveis.

#### **4.4 Avaliação do processo**

Para a avaliação do processo, aplicou-se um conjunto de técnicas estatísticas para verificação da sensibilidade das variáveis independentes sobre a variável resposta. Ademais, o Software *Statistica*® 7.0 foi utilizado para realizar o tratamento estatístico, visando analisar os efeitos principais e as interações entre os parâmetros analisados.

##### **4.4.1 Cálculo da remoção de óleo**

O cálculo da remoção de óleo (%) foi realizado, conforme a Equação 5. Onde,  $C_{inicial}$  e  $C_{final}$  correspondem, respectivamente, às concentrações inicial e residual de petróleo na areia contaminada.

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

##### **4.4.2 Planejamento de experimentos**

No presente trabalho, utilizou-se o planejamento composto central (PCC), no qual, além dos pontos centrais, são inseridos pontos axiais que, se escolhidos adequadamente, permitirão que o planejamento composto central seja rotacionável, ou seja, o desvio padrão da resposta prevista será considerado constante em todos os pontos que estiverem à mesma distância do centro do planejamento (MONTGOMERY; RUNGER, 2013). Box e Hunter (1957) propuseram o conceito de

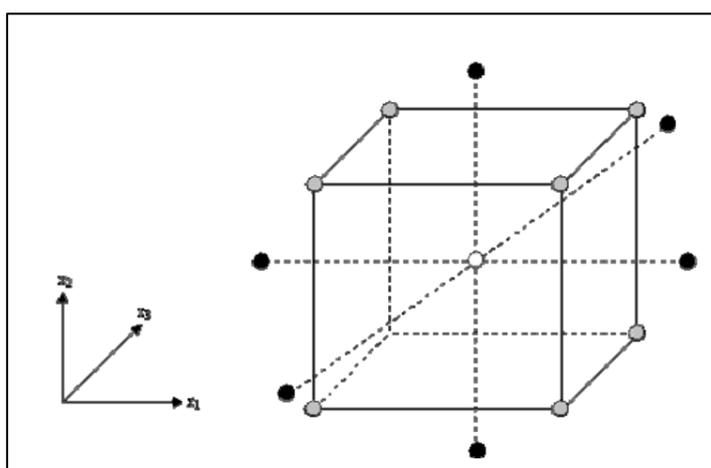
rotacionalidade como critério de escolha do ponto axial ( $\alpha$ ), dessa maneira, o DCC será chamado de composto central rotacional (DCCR) quando  $\pm\alpha = \pm\sqrt[4]{2^k}$ .

Para Lopes (2008), um planejamento rotacional tem uma importante propriedade na seleção do delineamento de uma superfície de resposta. Visto que, o objetivo da metodologia de uma superfície de resposta é a otimização e a localização do ponto ótimo desconhecido. Então, torna-se interessante usar um delineamento que providencie precisão de igual estimativa em todas as direções.

Segundo Mateus (2001), é o valor de  $\alpha$  que particulariza o PCC, visto que ele pode ser escolhido para tornar os coeficientes de regressão ortogonais, para minimizar o desvio da superfície de resposta ajustada à sua forma verdadeira, caso não seja quadrática, ou para dar ao delineamento a propriedade de ser rotacional.

O planejamento composto central, considerando três fatores, possui a configuração indicada na Figura 14, e consiste em um experimento fatorial clássico em dois níveis ( $2^k$ ) mais  $2k$  pontos axiais a uma distância  $\pm\alpha$  do ponto central e  $n_0$  pontos centrais (BOX; WILSON, 1951; GALDÁMEZ, 2002). Os  $2k$  pontos axiais são localizados em  $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, 0, \pm\alpha, \dots, 0)$ , ...,  $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha)$  e  $n_0$  pontos centrais  $(0, 0, 0, \dots, 0)$ . No presente trabalho, as variáveis independentes estudadas foram temperatura, vácuo e taxa de aquecimento e, como parâmetro de resposta, foi avaliada a percentagem de remoção de óleo.

**Figura 14** – Planejamento composto central para três fatores.



Fonte: Barros et al., 2002.

No PCC, considerou-se os níveis inferiores (-1), superiores (+1), centrais (0) e axiais ( $-\alpha$  e  $+\alpha$ ), para os experimentos axiais os valores para os níveis inferiores e

superiores foram de -1,682 e +1,682, respectivamente, como apresentado na Tabela 4. A faixa operacional da temperatura de estudo, assim como os valores para o vácuo e a taxa de aquecimento – para os níveis inferiores, centrais e superiores – foram obtidos por meio da literatura (SANTOS, 2021; LEE et al., 2018; MA et al., 2017; MA; LI, 2012).

**Tabela 4** – Identificação de fatores utilizados no planejamento experimental.

Variáveis	NÍVEIS				
	(-1,682)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,682)
Temperatura (°C)	331,8	400	500	600	668,2
Vácuo (KPa)	0	5	10	15	18,4
Taxa de Aquecimento (°C/min)	3,2	10	20	30	36,8

Fonte: Autora, 2022.

O planejamento resultou em um total de 17 experimentos, sendo 8 experimentos fatoriais, 6 experimentos axiais e 3 experimentos centrais, conforme a Tabela 5.

**Tabela 5** – Combinações dos níveis codificados e decodificados dos fatores temperatura (T), taxa de aquecimento (W) e vácuo (V) para  $\pm\alpha = \pm 1,682$ .

Ensaio	T <sub>codificado</sub>	W <sub>codificado</sub>	V <sub>codificado</sub>	T	W	V
1	-1	-1	-1	400,00	10,00	05,00
2	+1	-1	-1	600,00	10,00	05,00
3	-1	+1	-1	400,00	30,00	05,00
4	Pontos	+1	+1	600,00	30,00	05,00
5	Fatoriais	-1	-1	400,00	10,00	15,00
6		+1	-1	600,00	10,00	15,00
7		-1	+1	400,00	30,00	15,00
8		+1	+1	600,00	30,00	15,00
9	-1,682	0	0	331,80	20,00	10,00
10	+1,682	0	0	668,20	20,00	10,00
11	Pontos	0	-1,682	500,00	03,20	10,00
12	Axiais	0	+1,682	500,00	36,80	10,00
13		0	-1,682	500,00	20,00	00,00
14		0	+1,682	500,00	20,00	18,40
15	Pontos	0	0	500,00	20,00	10,00
16	Centrais	0	0	500,00	20,00	10,00
17		0	0	500,00	20,00	10,00

Fonte: Autora, 2022.

A interpretação dos dados para avaliação do processo foi feita por meio de análises estatísticas e de sensibilidade.

#### **4.4.3 Análise de sensibilidade**

Análises de sensibilidades são capazes de determinar qual a contribuição individual das variáveis de entrada de um problema sobre sua variável de resposta, sendo realizadas, geralmente, em conjunto com técnicas estatísticas (HELTON et al. 2006). Esse tipo de estudo é de fundamental importância para modelos quantitativos, uma vez que, tratando-se de dados de entrada, esses podem conter alguns erros significativos, impactando nos resultados obtidos (ALMEIDA, 2013). A análise de sensibilidade proposta na presente pesquisa seguiu as seguintes etapas: planejamento de experimentos, simulações numéricas, modelagem de superfícies de resposta e análise dos efeitos estimados.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, estão descritos os resultados obtidos nos ensaios de caracterização e pirólise da areia contaminada com petróleo, assim como as respectivas discussões.

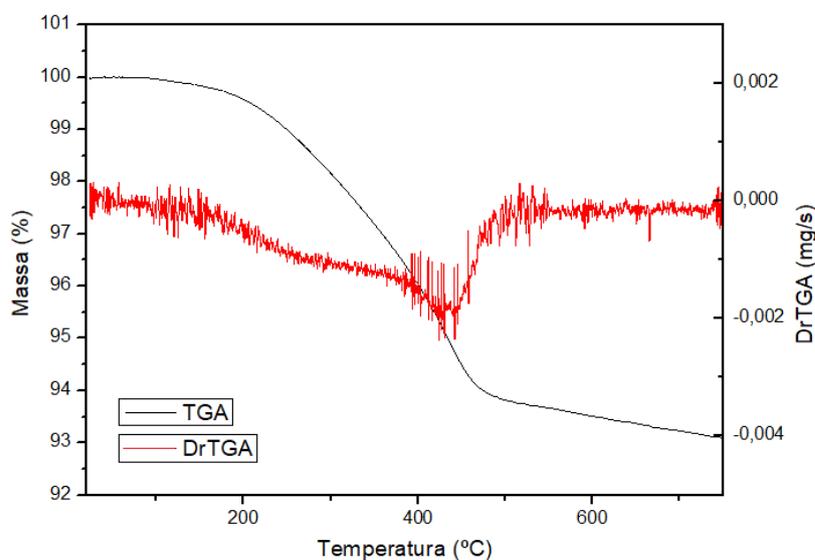
### 5.1 Caracterização da areia

Os ensaios de caracterização foram realizados na areia contaminada com petróleo e na areia obtida após a realização do tratamento pirolítico.

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

As amostras de areia contaminada com petróleo e de areia tratada por pirólise foram avaliadas por análise termogravimétrica, visando prever as faixas de temperaturas onde ocorrem perdas significativas de massa por transformações térmicas. Na Figura 15, tem-se o gráfico correspondente à TGA (perda de massa em função da temperatura) e à DrTGA (análise térmica diferencial em função da temperatura). Por meio dos estudos do comportamento térmico da amostra de areia contaminada com petróleo, foi possível identificar em quais faixas houve perdas de massa e as transformações de fase em função da temperatura (SANTOS, 2021; PRIMAZ, 2014).

**Figura 15** – Análises termogravimétricas da areia contaminada com petróleo.



Fonte: Autora, 2023.

Mediante a avaliação do comportamento térmico da amostra de areia contaminada de petróleo, foi possível observar uma perda de massa expressiva na faixa de temperatura de 150°C e 500°C. Para mais, a partir dos 500°C não foi observada relevância da perda de massa, evidenciando a remoção da fração orgânica contida na areia contaminada com petróleo (SANTOS, 2021).

### 5.1.2 Análises imediatas

Apresenta-se, na Tabela 6, os percentuais dos teores de cinzas, materiais voláteis, carbono fixo e umidade para amostras de areia contaminada com petróleo e de areia tratada por pirólise.

**Tabela 6** – Análises imediatas das areias contaminadas e pirolisadas.

Análise	Areia Contaminada	Areia Pirolisada
Cinzas (%)	84,45	99,37
Materiais Voláteis (%)	4,24	0,02
Carbono Fixo (%)	11,31	0,61
Umidade (%)	3,85	0,03

Fonte: Autora, 2023.

Ao analisar os resultados apresentados, pode-se perceber que o teor de cinzas obtido na amostra de areia pirolisada foi superior ao da areia contaminada. Tendo em vista que o processo de descontaminação utilizado é um processo térmico, os resultados obtidos estão em concordância com os valores esperados. Para mais, é possível verificar a dimensão das análises elementares, na composição das amostras de areia, uma vez que este tipo de análise faz referência ao material inorgânico presente (cinzas) (SANTOS, 2021).

Os resultados obtidos para os teores de matérias voláteis e carbono fixo estão em conformidade com os estudos feitos por Santos (2021). Comparando-se os teores de materiais voláteis e de carbono fixo, como mostrado na Tabela 6, foi observado que o processo de pirólise desempenhou um papel fundamental na extração dos compostos carbonáceos, tendo em vista que o percentual de materiais voláteis presentes na amostra de areia pirolisada foi de 0,02%, enquanto o percentual de carbono fixo obtido na amostra após a pirólise foi de 0,61%. Resultados que mostram uma diminuição consideravelmente completa para os materiais voláteis, restando

apenas 0,61% de carbono fixo. Tais valores sugerem a recomposição do patamar originário da areia das praias (SANTOS, 2021).

Quanto ao teor de umidade, para areia contaminada obteve-se um percentual de 3,85 %, sugerindo que a areia estava substancialmente seca. É sabido que, para a pirólise, o teor de umidade afeta de forma negativa o rendimento e a qualidade dos compostos formados, dado que quanto maior for o teor de umidade, maior será o gasto de energia durante a etapa da secagem e separação físico-química dos produtos desenvolvidos (ZACHARIAS; GAMA; FORNARO, 2021).

## 5.2 Avaliação do processo

A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento experimental aplicada na presente pesquisa.

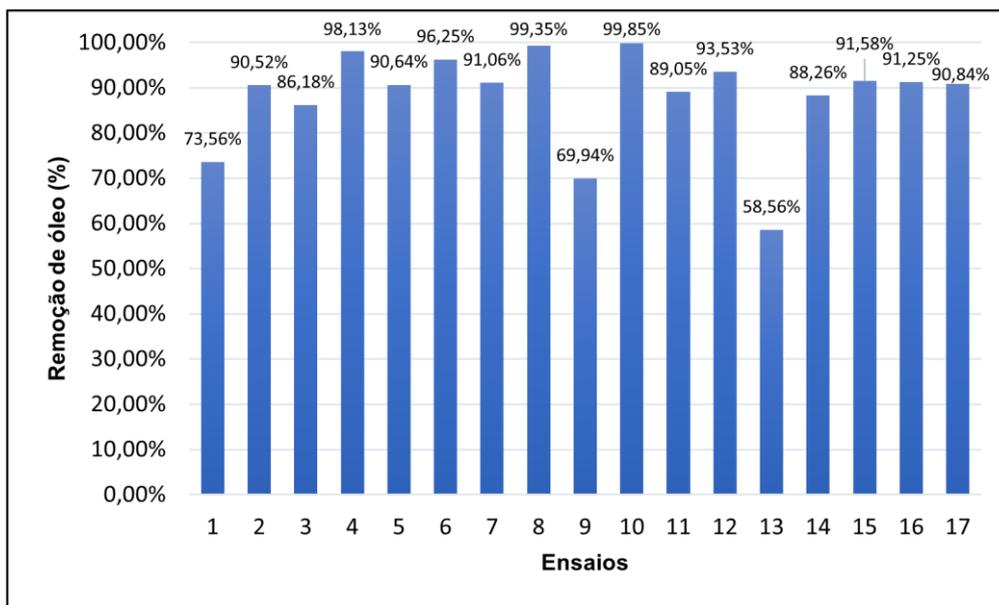
Tabela 7 – Planejamento composto central.

Ensaio	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Vácuo (KPa)	Remoção de Óleo (%)
1	400,00	10,00	05,00	73,56
2	600,00	10,00	05,00	90,52
3	400,00	30,00	05,00	86,18
4	600,00	30,00	05,00	98,13
5	400,00	10,00	15,00	90,64
6	600,00	10,00	15,00	96,25
7	400,00	30,00	15,00	91,06
8	600,00	30,00	15,00	99,35
9	331,80	20,00	10,00	69,94
10	668,20	20,00	10,00	99,85
11	500,00	03,20	10,00	89,05
12	500,00	36,80	10,00	93,53
13	500,00	20,00	00,00	58,56
14	500,00	20,00	18,40	88,26
15	500,00	20,00	10,00	91,58
16	500,00	20,00	10,00	91,25
17	500,00	20,00	10,00	90,84

Fonte: Autora, 2023.

Pode-se observar, na Figura 16, o percentual de remoção de óleo obtido para cada ensaio experimental realizado.

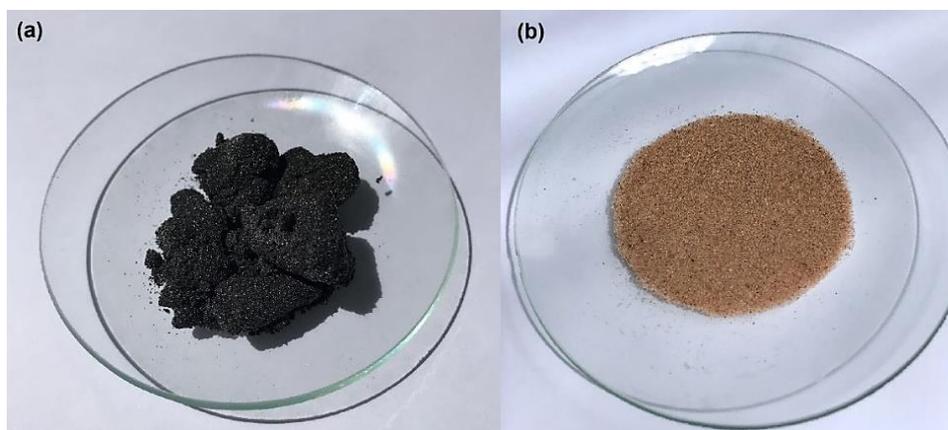
**Figura 16** – Percentuais de remoção de óleo obtidos para os ensaios realizados de acordo com o planejamento composto central.



Fonte: Autora, 2023.

Na Figura 16, é possível observar que a maior resposta foi obtida no experimento 10, correspondente ao ponto axial superior para temperatura (668,20) °C. Em contrapartida, no ponto axial inferior para temperatura (331,80), obteve-se uma queda no percentual de remoção de óleo de cerca 30%. Dessa maneira, observa-se que a temperatura possui uma grande influência na remoção do óleo encontrado na areia. Na Figura 17, apresenta-se a comparação entre as amostras obtidas após o processo de pirólise, considerando os pontos axiais inferiores e superiores para temperatura.

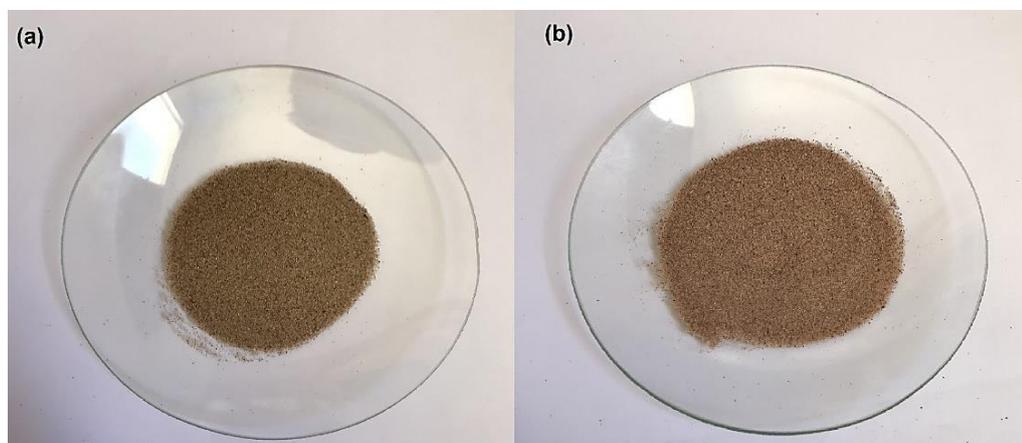
**Figura 17** – Amostras de areias pirolisadas obtidas por meio do planejamento experimental: (a) ponto axial inferior para temperatura e (b) ponto axial superior para temperatura.



Fonte: Autora, 2023.

Os experimentos 11 e 12 foram realizados nos pontos axiais inferior e superior para taxa de aquecimento, respectivamente, obtendo-se respostas aproximadas, mesmo diante da grande variação da taxa de aquecimento (03,20 °C/min em - $\alpha$  e 36,80 °C/min em + $\alpha$ ), dessa forma há uma evidência de que tal variável, na faixa estudada, não exerce uma grande influência sobre o percentual de remoção de óleo. A Figura 18 apresenta a comparação entre as amostras obtidas após o processo de pirólise, considerando os pontos axiais inferiores e superiores para taxa de aquecimento.

**Figura 18** – Amostras de areias pirolisadas obtidas por meio do planejamento experimental: (a) ponto axial inferior para taxa de aquecimento e (b) ponto axial superior para taxa de aquecimento.

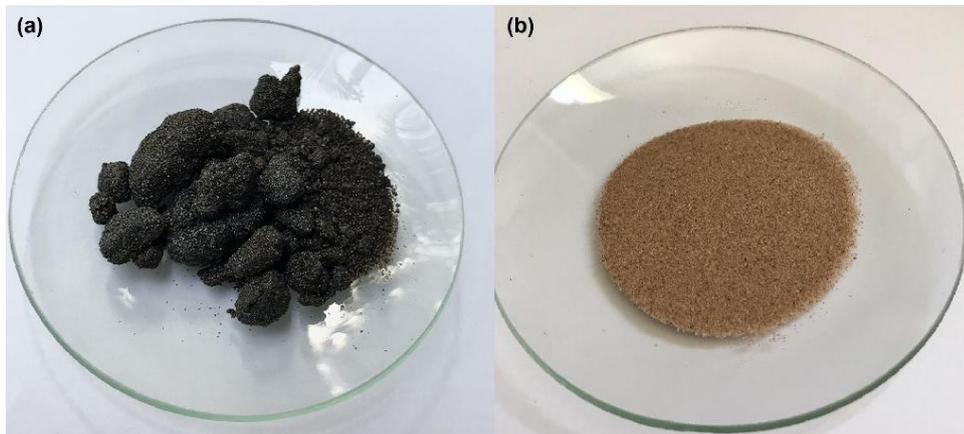


Fonte: Autora, 2023.

Avaliando os resultados obtidos para os experimentos 13 e 14, correspondentes, respectivamente, aos pontos axiais superior (18,40 KPa) e inferior (00,00 KPa) para o vácuo, pode-se perceber que tal variável exerceu uma grande influência sobre o valor do percentual de remoção. De forma que, a ausência de vácuo representou um fator decisivo para a obtenção de um percentual de remoção significativo, tendo em vista que nesse cenário a resposta foi a menor (58,56%).

Assim, pode-se concluir que a presença de vácuo é fundamental para a obtenção de uma porcentagem de remoção significativa. Todavia, sua variação não promoveu uma grande diferença para as repostas, como é possível notar nos experimentos 4 e 8. Na Figura 19, dispõe-se a comparação entre as amostras obtidas após o processo de pirólise, considerando os pontos axiais inferiores e superiores para o vácuo.

**Figura 19** – Amostras de areias pirolisadas obtidas por meio do planejamento experimental: (a) ponto axial inferior para vácuo e (b) ponto axial superior para vácuo.

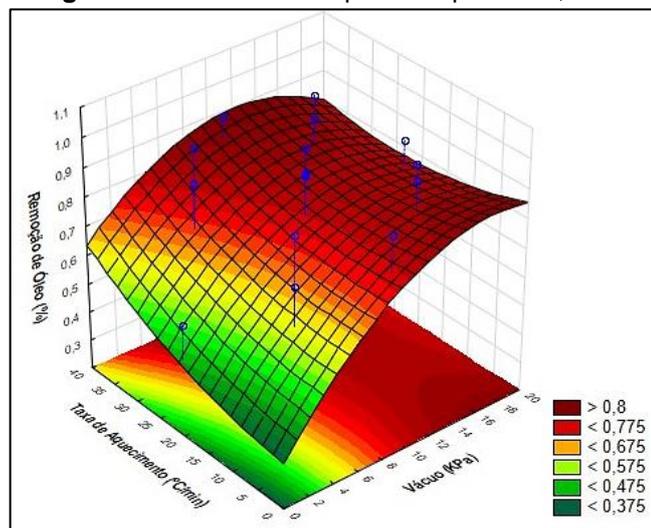


Fonte: Autora, 2023.

A análise das mudanças sofridas pela variável de resposta (percentual de remoção de óleo) foi realizada por meio das superfícies de respostas. As superfícies a seguir avaliam a relação entre a variação da taxa de aquecimento e do vácuo em ensaios de pirólise.

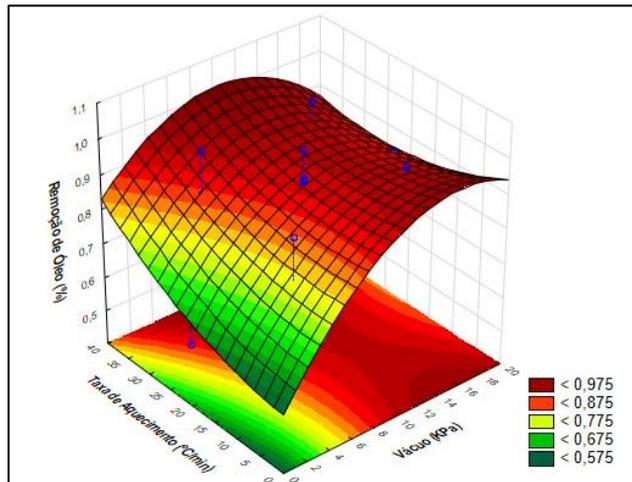
Conforme pode-se observar nas Figuras 20, 21, 22 e 23, nas temperaturas estudadas, a influência na remoção de óleo foi bastante significativa. Entretanto, quando confrontados os efeitos de variação da temperatura, houve uma considerável variação em relação as superfícies de resposta. Pode-se observar que no ambiente sem vácuo (0KPa), os resultados da remoção de óleo foram pouco promissores. Em contraponto, os ensaios com a presença de vácuo obtiveram resultados significativos.

**Figura 20** – Efeito da temperatura para 331,80°C.



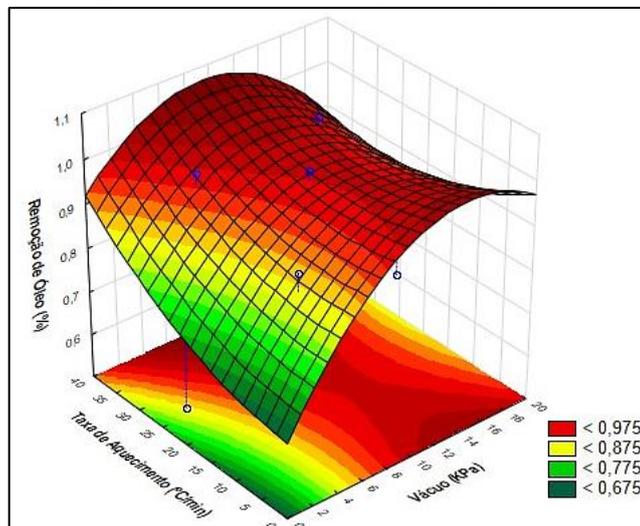
Fonte: Autora, 2023.

**Figura 21** – Efeito da temperatura para 500°C.



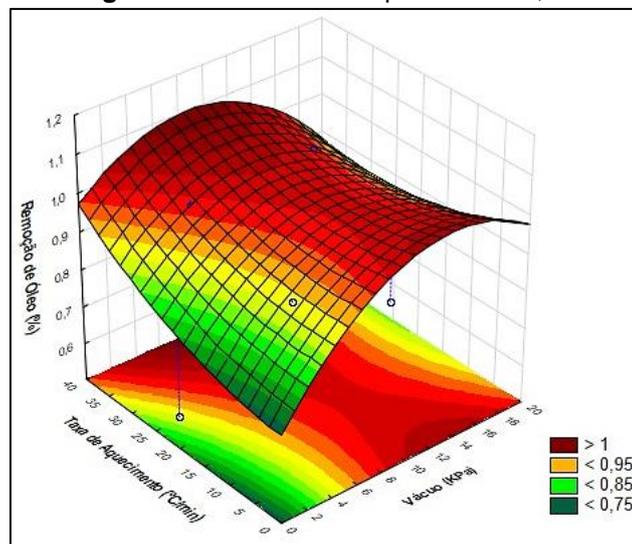
Fonte: Autora, 2023.

**Figura 22** – Efeito da temperatura para 600°C.



Fonte: Autora, 2023.

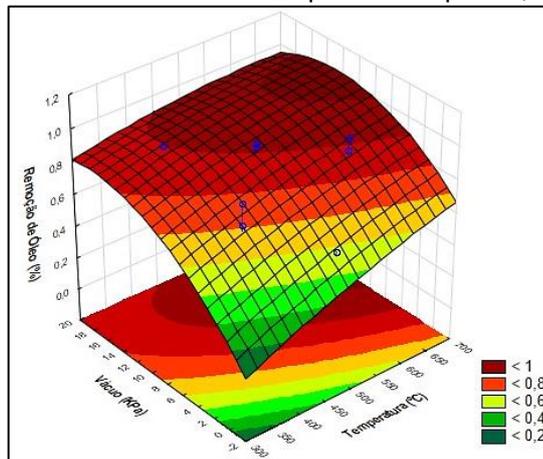
**Figura 23** – Efeito da temperatura 668, 20°C.



Fonte: Autora, 2023.

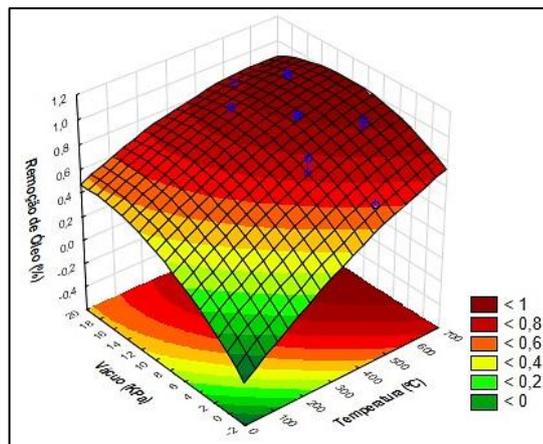
Nas Figuras 24, 25, 26 e 27, apresenta-se as superfícies de resposta da relação entre a variação da temperatura e do vácuo, diante do percentual de remoção de óleo, considerando os ensaios de pirólise realizados no presente trabalho.

**Figura 24** – Efeito da taxa de aquecimento para 3,20°C/min.



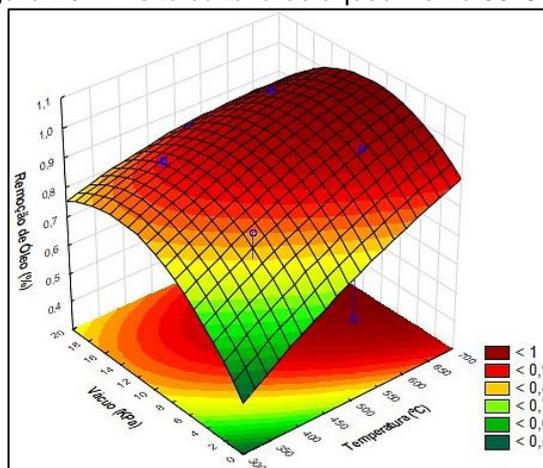
Fonte: Autora, 2023.

**Figura 25** – Efeito da taxa de aquecimento para 20°C/min.



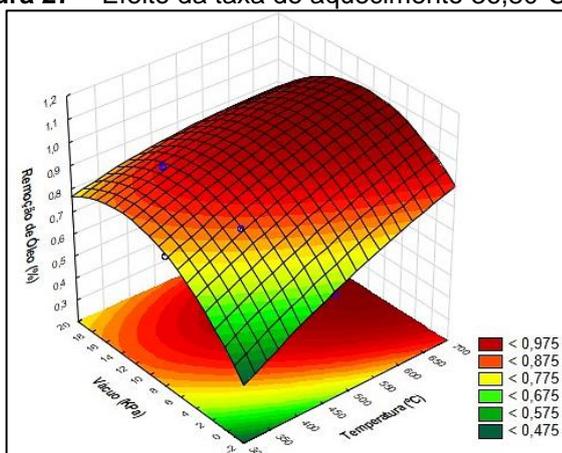
Fonte: Autora, 2023.

**Figura 26** – Efeito da taxa de aquecimento 30°C/min.



Fonte: Autora, 2023.

**Figura 27** – Efeito da taxa de aquecimento 36,80°C/min.

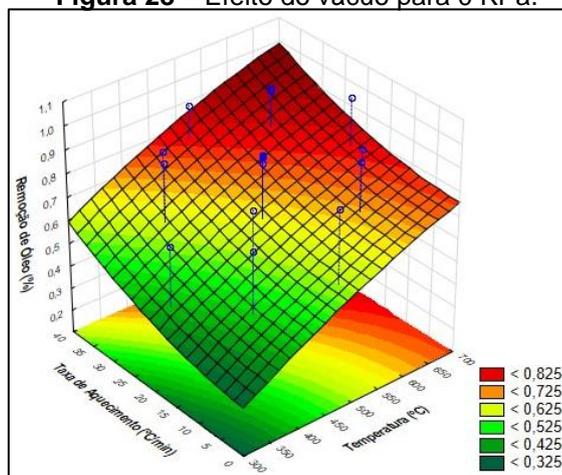


Fonte: Autora, 2023.

A taxa de aquecimento mostrou ser um fator relevante para a remoção do óleo da areia, de forma que é possível notar um comportamento semelhante às superfícies de resposta que apresentam o efeito da temperatura. Ocorreu uma interação crescente, no intervalo avaliado, entre o aumento do vácuo e a remoção de óleo, reafirmando sua importância para a realização dos tratamentos pirolíticos, de forma que, percebe-se que os menores valores de remoção do contaminante nos pontos de 0 KPa. A temperatura também mostrou ser um fator fundamental para a remoção do óleo, tendo em vista que, quanto maior a temperatura, maior foi a remoção.

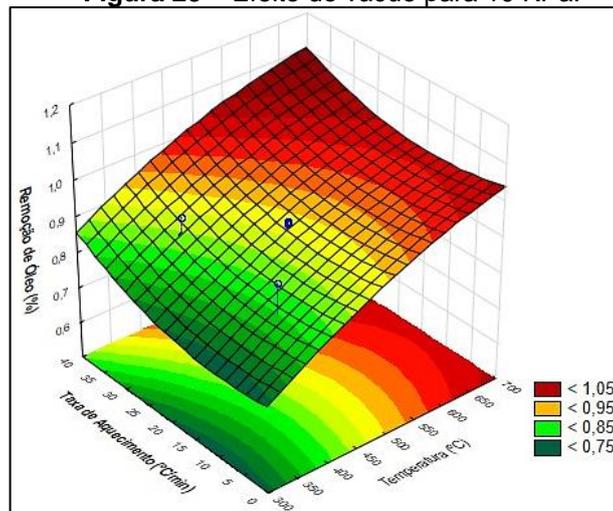
Nas Figuras 28, 29, 30 e 31 apresenta-se as superfícies de resposta da relação entre a variação da temperatura e da taxa de aquecimento, diante do percentual de remoção de óleo, de acordo com os ensaios pirolíticos realizados no presente trabalho.

**Figura 28** – Efeito do vácuo para 0 KPa.



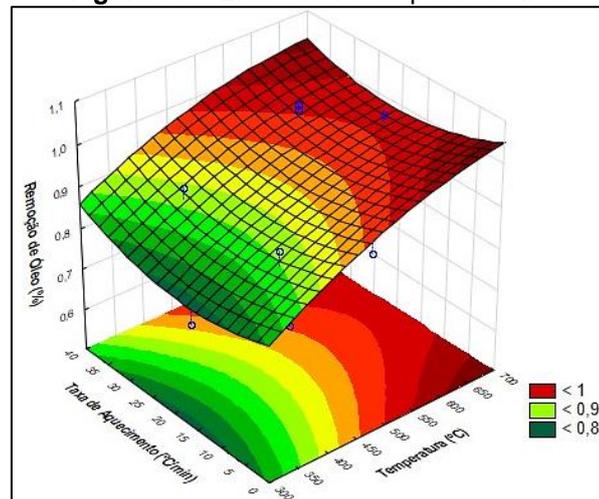
Fonte: Autora, 2023.

**Figura 29** – Efeito do vácuo para 10 KPa.



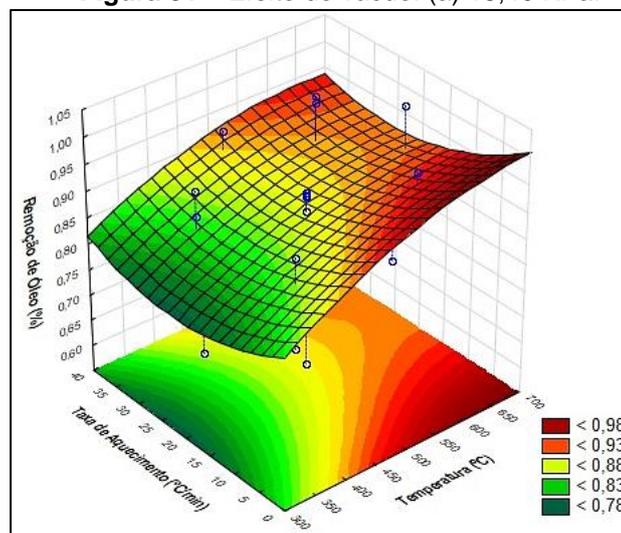
Fonte: Autora, 2023.

**Figura 30** – Efeito do vácuo para 15 KPa.



Fonte: Autora, 2023.

**Figura 31** – Efeito do vácuo: (a) 18,40 KPa.



Fonte: Autora, 2023.

Diante da análise das superfícies de resposta apresentadas, pode-se verificar que a superfície gerada sem vácuo, Figura 28, obteve os menores resultados de remoção de óleo, havendo um impacto importante entre a existência ou não do vácuo, o qual mostrou ser um fator determinante ao bom desempenho na remoção do contaminante. Com tudo isso, os valores mais elevados de remoção do contaminante tenderam a serem obtidos ao se elevar concomitantemente a taxa de aquecimento, a temperatura e o vácuo no processo de pirólise.

Pode-se observar, pela Tabela 8, que entre as variáveis estudadas, a temperatura foi predominante no efeito da remoção do óleo da praia. O vácuo (L) também promoveu muita relevância para o processo, enquanto o vácuo (Q) promoveu efeito reverso à remoção óleo. A taxa de aquecimento conferiu uma influência considerável na remoção de óleo, enquanto as interações entre taxa de aquecimento e temperatura, vácuo e temperatura, e vácuo e taxa de aquecimento promoveram um efeito contrário à remoção de óleo.

**Tabela 8** – Efeitos estimados do planejamento composto central.

<b>Efeitos Estimados; R<sup>2</sup> = 0, 8721; Ajuste: 0,7077</b>					
<b>MS Erro Puro = 0,0000137</b>					
	<b>Efeito</b>	<b>Erro Puro</b>	<b>t</b>	<b>p</b>	<b>Intervalo de Confiança</b>
Média/Interação	0,915644	0,002129	430,0630	0,000005	(0,906483; 0,924804)
Temperatura (T) (L)	0,136360	0,002006	67,9651	0,000216	(0,127727; 0,144992)
Temperatura (T) (Q)	-0,018005	0,002231	-8,0711	0,015006	(-0,027604; 0,008407)
Vácuo (V) (L)	0,102029	0,001959	52,0949	0,000368	(0,093602; 0,110455)
Vácuo (V) (Q)	-0,084580	0,001883	-44,9187	0,000495	(-0,092681; -0,076478)
Taxa de Aquec. (W) (L)	0,045815	0,002006	22,8353	0,001912	(0,037182; 0,054447)
Taxa de Aquec. (W) (Q)	0,027214	0,002231	12,1990	0,006653	(0,017616; 0,036813)
T e V	-0,037525	0,002621	-14,3149	0,004845	(-0,048804; -0,026246)
T e W	-0,005825	0,002621	-2,2221	0,156364	(-0,017104; 0,005454)
V e W	-0,041775	0,002621	-15,9362	0,003914	(-0,053054; -0,030496)

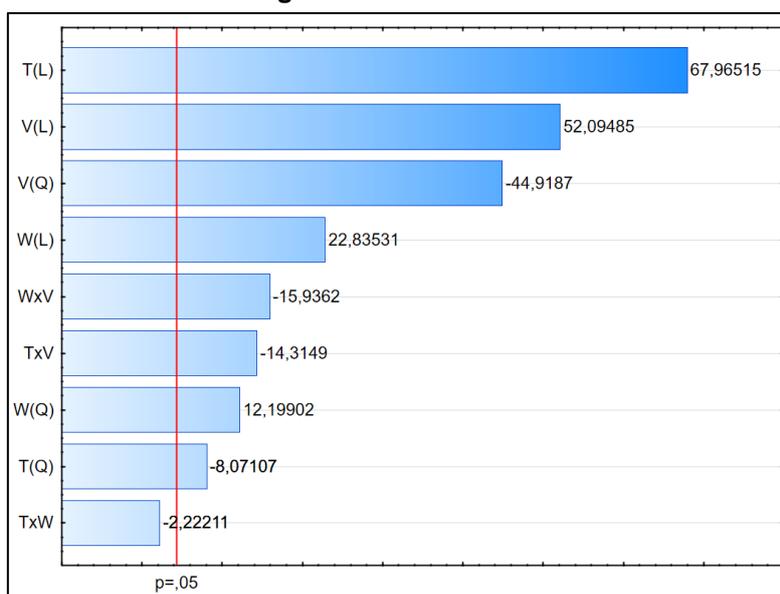
Fonte: Autora, 2023.

Observa-se, na Tabela 8, que o valor do coeficiente de determinação R<sup>2</sup> foi de aproximadamente 87%, o que pode ser explicado pela possibilidade de não ser o modelo quadrático o mais indicado para representar o efeito estudado, ou pela necessidade de rever o planejamento experimental. Dessa maneira, amplia-se as possibilidades de estudo, visto que outras variáveis e outros planejamentos podem ser significativos ao processo.

Apresenta-se, na Figura 32, o gráfico de Pareto, o qual representa uma das formas de se avaliar visualmente a influência dos fatores estudados na resposta. A amplitude dos efeitos é representada pelas colunas, enquanto a linha transversal às colunas representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para  $p=0,05$ , de forma que os fatores são estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95%.

Analisando-se a Figura 32, é possível observar que a temperatura promoveu uma maior influência significativa à remoção de óleo. Uma explicação para a grande influência da temperatura é a atribuição aos fenômenos de transporte que as amostras de areia contaminada foram submetidas. O petróleo mudou de fase, devido à excitação térmica, sendo direcionado ao ponto de menor pressão, o que provocou um fluxo (interações oriundas dos efeitos da temperatura e do vácuo) estimulando a saída do contaminante do material de estudo (SANTOS, 2021 apud BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2010).

**Figura 32 – Análise de Pareto.**



Fonte: Autora, 2023.

O vácuo também foi de suma relevância para o processo, de modo que a influência desse fator pode ser explicada por sua interação com o ambiente no qual ocorriam os experimentos. De forma que, a bomba de vácuo mantinha o equilíbrio desse parâmetro em virtude do fluxo constante de ar no interior do reator, em direção aos condensadores. Dessa maneira, tal fluxo indicou estar motivando o deslocamento de óleo contido nas amostras de areia, contribuindo para a descontaminação da areia estudada (SANTOS, 2021; MA et al., 2017).

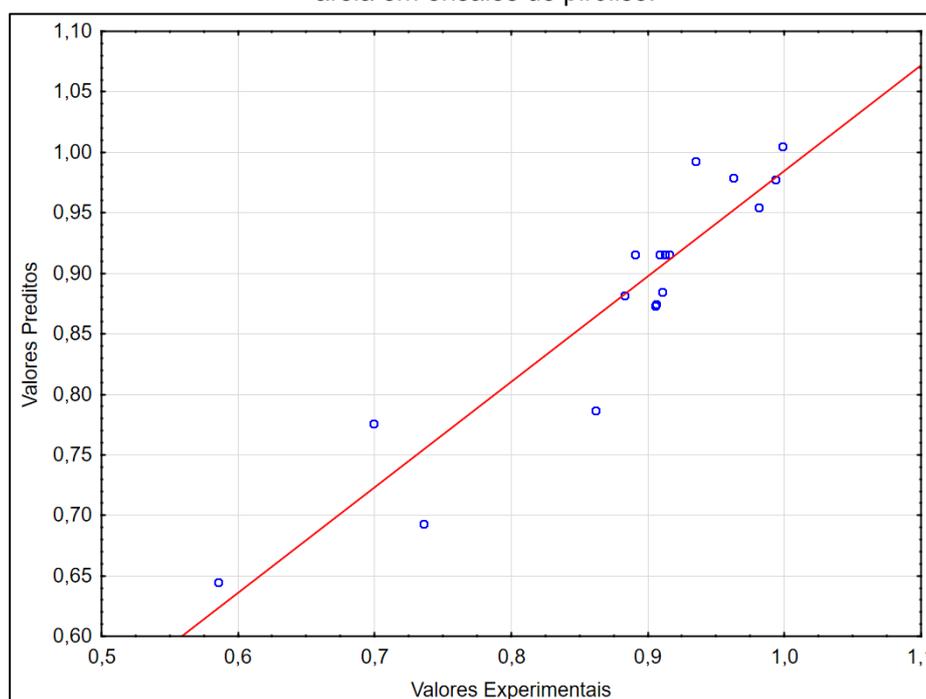
De acordo com a Tabela 8 e diante dos efeitos significativos, o seguinte modelo é proposto:

$$R = -0,042V^2 + 0,014 W^2 - 0,009 T^2 + 0,068T + 0,023W + 0,051V - 0,019 TV - 0,021 VW + 0,916 \quad (6)$$

Onde, R representa a remoção de óleo (%), W a taxa de aquecimento (°C/min), V o vácuo (KPa), T a temperatura (°C), TV a interação entre o vácuo e a temperatura (KPa °C) e VW a interação entre o vácuo e a taxa de aquecimento (KPa °C/min).

A avaliação do modelo pode ser feita por meio da observação do gráfico, Figura 33, dos valores preditos versus os valores obtidos experimentalmente, obtidos da análise de variância do planejamento experimento. Para mais, os valores preditos pelo modelo são apresentados pela reta em vermelho, enquanto os valores obtidos experimentalmente são representados pelos pontos.

**Figura 33** – Valores preditos versus valores experimentais para a remoção de óleo da areia em ensaios de pirólise.

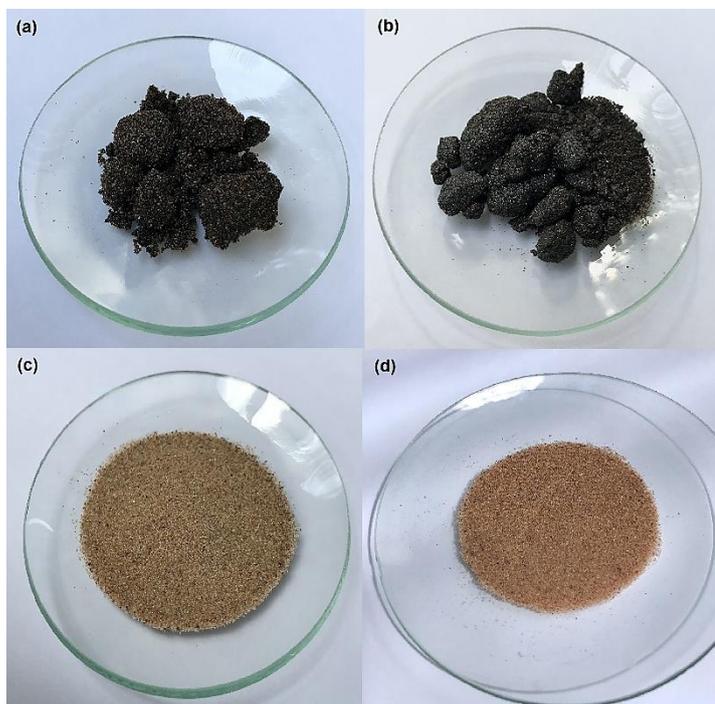


Fonte: Autora, 2023.

Por fim, a Figura 34 apresenta a distinção visual das amostras obtidas nos ensaios de remoção de óleo. Sendo (a), a areia contaminada com petróleo antes do processo de pirólise, (b) nível axial inferior para pressão (500 °C;0 KPa;20 °C/min), (c) o nível central (500 °C;10 KPa;20 °C/min) e (d) nível axial superior para temperatura

(668,20 °C;10 KPa;20 °C/min), onde foram obtidos, respectivamente, 58,56%, 91,58% e 99,85% de remoção de óleo.

**Figura 34** – Amostras de areia (a) antes da pirólise, (b) no nível axial inferior para pressão, (c) no nível central e (d) no nível axial superior para temperatura.



Fonte: Autora, 2023.

Diante das amostras obtidas, foi possível verificar uma diminuição em suas tonalidades, conforme se ordenam os pontos na direção superior do planejamento experimental, de forma que (b) possui uma tonalidade bem mais escura que (c) e (d) possui tonalidade mais clara que (c), comprovando a eficiência do tratamento pirolítico na remoção do petróleo presente na areia contaminada. Para mais, torna-se mais complicado fazer a distinção visual entre as amostras no nível central e no ponto axial superior, estando, assim, em concordância com a pequena diferença de percentual entre os teores de óleo.

## 6 CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados, foi possível verificar a eficiência do processo de pirólise na mitigação dos impactos advindos da geração dos resíduos oleosos coletados no litoral alagoano.

As análises termogravimétricas (TGA e DrTGA) mostraram que a faixa de temperatura acima de 500°C é o intervalo mais propício à remoção do óleo, estando em conformidade com os estudos feitos por Santos (2021).

Por meio das análises imediatas, foi possível verificar a grande presença de materiais inorgânicos nas amostras. Os teores de materiais voláteis (4 %) e de umidade (2 %), correspondentes à areia contaminada, indicam a ocorrência de intemperismo sobre o material de estudo. Outrossim, constatou-se uma diminuição consideravelmente completa de materiais voláteis, restando apenas 0,61% de carbono fixo na areia pirolisada, evidenciando a efetividade da remoção do contaminante.

A avaliação do processo de pirólise ocorreu por meio da aplicação de análises estatísticas e de sensibilidade. Aplicou-se o planejamento composto central rotacional, visando definir os dados, as quantidades e as condições para a realização dos experimentos e, assim, obter uma maior precisão estatística na resposta, o menor custo e a otimização do número de ensaios. Todavia, a obtenção do valor crítico e do coeficiente de determinação sugeriu a possibilidade de rever o planejamento experimental para melhores resultados, ampliando as possibilidades de estudo, tendo em vista que outros planejamentos e outras variáveis podem ser significativos ao processo. Outrossim, os ensaios pirolíticos estavam sujeitos a interferências experimentais, que podem ter afetado de forma considerável os dados obtidos.

Por meio do tratamento dos dados, foi possível concluir que os efeitos da temperatura, da taxa de aquecimento e do vácuo, no processo de pirólise, foram significativos para a remoção do contaminante da areia. Todavia, a temperatura e o vácuo mostraram ser determinantes para a obtenção de maiores rendimentos.

Na atualidade, a pirólise é uma tecnologia em ascensão, todavia, no Brasil, essa alternativa de tratamento ainda não é muito difundida. Dessa maneira, o presente trabalho oferece embasamento para futuros estudos voltados ao desenvolvimento de plantas industriais pirolíticas. Outrossim, há empresas especializadas no planejamento e construção de usinas de pirólise, como a Delta Bravo. Em escala

mundial, tem-se o exemplo da empresa chinesa Beston Group que é comprometida em ser líder global em regeneração de recursos, desenvolvendo plantas de pirólise e integrando soluções com inovação, tecnologia, responsabilidade ambiental e que promovem alta lucratividade.

## REFERÊNCIAS

- ABHIJEET, P. et al. Prediction of pyrolytic product composition and yield for various grass biomass feedstocks. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, n. 3, p. 663–674, 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia Brasileira**. 4. ed. São Paulo: Atheneu, 1988.
- AHMED, M.; TASLEEM, S.; KHAN, A. Bioremediation plan for oil contaminated soils. **Bioscience Research**. 2018. ISSN 2218-3973.
- ALMEIDA, A. T. **Processo de decisão nas organizações**: construindo modelos de decisão multicritério. 1. ed. São Paulo: Atlas, 2013.
- ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu coprocessamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- AREKHI, M. et al. Environmental fate of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill residues over the past 10 years. **Science of The Total Environment**, Elsevier, v. 791, p. 148056, 2021. ISSN 0048-9697.
- ÁVILA, B. M. F.; PEREIRA, V. B.; GOMES, A. O.; AZEVEDO, D. A. Speciation of organic sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: A powerful tool for petroleum refining. **Fuel**, Elsevier, v. 126, p. 188-193, 2014. ISSN 0016-2361.
- BARROS, B N.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Burlington: Ed. Elsevier, 2010.
- BESTON GROUP. **Pyrolysis plant for sale**. Disponível em: <<https://www.bestongroup.com/pt/pyrolysis-plant-for-sale/>>. Acesso em: 26 de janeiro de 2023.
- BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I. **Combustíveis fósseis: carvão e petróleo**. 1. ed. Londrina: Eduel, 2009.
- BOX, G.E.P.; HUNTER, J.S. **Multifactor experimental designs for exploring response surfaces**. *Annals of mathematical statistics*, p. 195-241, 1957.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: Na introduction to design, data analysis and model building**. New York: John Wiley & Sons, 1978.

BOX, G. E. P.; WILSON, K.B. **On the experimental attainment of optimum conditions**. *Journal of the Royal Statistical Society*. V.13, p.1-45, 1951.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

CAMILLIS, V.B. **Caracterização e pirólise da mistura de borra de estamparia têxtil e óleo de fritura**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, 2010.

CASTRO, P.; HUBER, M. E. **Biologia marinha**. 8. ed. Porto Alegre: AMGH, 461p, 2012.

CHEN, M. et al. Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. **Biotechnology Advances**, Elsevier, v. 33, n. 6, p. 745–755, 2015. ISSN 0734-9750.

COLEMAN, D. E. & MONTGOMERY, D. C. A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. **Technometrics**, v. 35, n. 1, p. 1-12, 1993.

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

FANG, Z.; SMITH, R. L.; XU, L. **Production of biofuels and chemicals with pyrolysis**. 1. ed. [s.l.] Springer, 2020.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2002.

GEORGES, F. **Caracterização da palha da cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS,) Porto Alegre (RS), 2011.

GORDON, G. et al. Oil spill effects on soil hydrophobicity and related properties in a hyper-arid region. **Geoderma**, Elsevier, v. 312, p. 114–120, 2018. ISSN 0016-7061.

HELTON, J. C.; JOHNSON, J. D.; SALLABERRY, C. J.; STORLIE, C. B. Survey of sampling-based methods for uncertainty and sensitivity analysis. **Reliability Engineering & System Safety**, Elsevier, v. 91, n. 10-11, p. 1175–1209, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Localidades afetadas**. Disponível em: <[http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2020/manchasdeoleo/2020-03-19\\_LOCALIDADES\\_AFETADAS.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2020/manchasdeoleo/2020-03-19_LOCALIDADES_AFETADAS.pdf)>. Acesso em: 14 de maio de 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key world energy statistics 2021**. License: CC BY 4.0. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>. Acesso em: 14 de outubro de 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Oil demand forecast, 2010-2026, pre-pandemic and in Oil 2021**. License: CC BY 4.0. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/oil-demand-forecast-2010-2026> . Acesso em: 14 de outubro de 2022.

I TOPF. **Oil tanker spill statistics 2020**. Disponível em: <[https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/Company\\_Lit/Oil\\_Spill\\_Stats\\_publication\\_2020.pdf](https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/Company_Lit/Oil_Spill_Stats_publication_2020.pdf)>. Acesso em: 14 de outubro de 2022.

JENKINS, B.M. **Fuel properties for biomass materials**. International symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: The Role of Biomass Fuels, New Delhi, 1990.

JUNGES, J. **Pirólise de madeira tratada com cca em reator de leito fixo**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2015.

KANG, C.; KIM, D.; KHAN, M. A.; KUMAR, R.; JI, S.; CHOI, K.; PAENG, K.; PARK, S.; JEON, B. Pyrolytic remediation of crude oil-contaminated soil. **Science Of The Total Environment**, Elsevier, v. 713, 2020. ISSN 0048-9697.

KELVIN et al. Oil spill in northeastern Brazil: Application of fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of oil-related compounds. **Chemosphere**, Elsevier, v. 267, 2021. ISSN 0045-6535.

LAGARINHOS, C.A.F.; TENORIO, J.A.S. Tecnologias utilizadas para a reutilização, reciclagem e valorização energética de pneus no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 106-118, 2008.

LAM, S. S. et al. Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 53, p. 741– 753, 2016. ISSN 1364-0321.

LAZZARI, E. **Emprego da cromatografia bidimensional e análise multivariada no desenvolvimento de metodologias analíticas aplicáveis a caracterização completa de bio-óleos**. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2019.

LEE, T. et al. The enhanced thermolysis of heavy oil contaminated soil using CO<sub>2</sub> for soil remediation and energy recovery. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, Elsevier, v. 28, n. August, p. 367–373, 2018. ISSN 2212-9820.

LEWANDOWSKI, W. M.; JANUSZEWICZ, K.; KOSAKOWSKI, W. Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type - A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Elsevier, v. 140, p. 25–53, 2019. ISSN 0165-2370.

LI, D. et al. Remediation of Petroleum-Contaminated Soil and Simultaneous Recovery of Oil by Fast Pyrolysis. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 9, p. 5330-5338, 2018. American Chemical Society (ACS).

LI, J. et al. A critical review on energy recovery and non-hazardous disposal of oily sludge from petroleum industry by pyrolysis. **Journal Of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 406, 2020. ISSN 0304-3894.

LI, J et al. Hazardous elements flow during pyrolysis of oily sludge. **Journal Of Hazardous Materials**, Elsevier, v. 409, 2021. ISSN 0304-3894

LI, L.; SHEN, X.; JIANG, M. Characteristics of total petroleum hydrocarbon contamination in sediments in the Yangtze Estuary and adjacent sea areas. **Continental Shelf Research**, Elsevier, v. 175, p. 110–115, 2019. ISSN 0278-4343.

LI, M.; LARTER, S. R. Potential bias in the isolation of pyridinic nitrogen fractions from crude oils and rock extracts using acid extraction and liquid chromatography. **Organic Geochemistry**, Elsevier, v. 32, 1025-1030, 2001. ISSN 0146-6380.

LIMA, L. M. Q. **Lixo: tratamento e biorremediação**. 3. ed. São Paulo: Hemus, 1995.

LOPES, K.S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

LOURENÇO et al. Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, Elsevier, v. 156, 2020. ISSN 0025-326X.

MA, X. et al. Study on vacuum pyrolysis of oil sands by comparison with retorting and nitrogen sweeping pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 163, p. 51–59, 2017. ISSN 0378-3820.

MA, Y.; LI, S. The pyrolysis, extraction and kinetics of Buton oil sand bitumen. **Fuel Processing Technology**, Elsevier, v. 100, p. 11–15, 2012. ISSN 0378-3820.

MAGALHÃES, W.L.E.; JOB, A.E.; FERREIRA, C.A.; SILVA, H.D. Pyrolysis and combustion of pulp Mill lime sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 298-303, 2008.

MAGRIS, R. A.; GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Elsevier, v. 153, 2020. ISSN 0025-326X.

MARIANO, J. B.; ROVERE, E. L. L. Environmental impacts of the oil industry. **Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)**, 2007.

MARINE TRAFFIC. **Mapa ao vivo**. Disponível em:  
<<https://www.marinetraffic.com/en/ais/home/centerx:2.5/centery:46.1/zoom:2>>.  
Acesso em: 20 de janeiro de 2023.

MATEUS, N.B. **O delineamento composto central e sua viabilidade de uso em algumas áreas de pesquisa**. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2001.

MONTGOMERY, D. C., & RUNGER, G. R. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC. 2013.

NASPOLINI, G. F. **Prevenção e resposta ao derramamento de petróleo na exploração e produção offshore: análise internacional e recomendações para o brasil**. 2018. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

OLIVEIRA, M. L. **Caracterização e pirólise dos resíduos da bacia de campos: análise dos resíduos da p-40**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências (M.Sc.)) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

OLIVEIRA, M.L.; CABRAL, L.L., LEITE, M.C.A.M.; MARQUES, M.R.C. Pirólise de resíduos poliméricos gerados por atividades offshore. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n.4, p. 297-304, 2009.

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

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K.S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier, v.58, p. 58-66, 2013. ISSN 0961-9534.

PEDROZA, M. M., SOUSA, J. F., VIEIRA, G. E. G., BEZERRA, M. B. D. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 108-115, 2014.

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

PRIMAZ, C.T. **Caracterização dos compostos presentes no bio-óleo obtido a partir da pirólise da borra residual de café**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014.

REN, X. et al. Effect of exogenous carbonaceous materials on the bioavailability of organic pollutants and their ecological risks. **Soil Biology and Biochemistry**, Elsevier, v. 116, p. 70–81, 2018. ISSN 0038-0717.

SANCHES, E.V.R. **A pirólise como procedimento de conversão térmica na valorização econômica dos resíduos da erva-mate (ilex paraguariensis) oriundos da bebida tereré: estudo da composição química do bio-óleo e das características do biocarvão**. 2021. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, 2021.

SANTOS, K. J. L **Tratamento pirolítico de areia contaminada com petróleo**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal De Campina Grande, Campina Grande, PB, 2021.

SKOGDALEN, J. E.; VINNEM, J. E. Quantitative risk analysis of oil and gas drilling, using Deepwater Horizon as case study. **Reliability Engineering and System Safety**, Elsevier, v. 100, p. 58-66, 2011. ISSN 0951-8320.

SOARES et al. Oil impact on the environment and aquatic organisms on the coasts of the states of Alagoas and Sergipe, Brazil - A preliminary evaluation. **Marine Pollution Bulletin**, Elsevier, v. 171, 2021. ISSN 0025-326X.

SOARES et al. Oil spill in South Atlantic (Brazil): environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, Elsevier, v. 115, p. 103879, 2020b. ISSN 0308-597X.

SOARES, M. O. et al. Brazil oil spill response: time for coordination. **Science**, v. 367, n. 6474, p. 155.2-155, 2020a. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

SPEIGHT J. G. **Handbook of petroleum: Product analysis**. 4 ed. New Jersey: Wiley- Interscience, 461 p., 2002.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4 ed. USA: CRC Press, 955 p., 2006.

TAVARES, S. R. L. **Técnicas de remediação**. In: TAVARES, S. R. L. (Org.). Remediação de solos e águas contaminadas: conceitos básicos e fundamentos. São Paulo: Clube de Autores, p.59-90, 2013.

THOMAS, J.E. **Fundamentos da engenharia do petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 271 p. 2001.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence-a new approach to oil and gas exploration. **Springer Verlag**, New York, 1985. 538p.

UCAR, S.; OZKAN R. A. Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake. **Bioresource Technology**, Elsevier, v. 99, n. 18, p. 8771-8776, 2008. ISSN 0960-8524.

UNDRI, A. et al. Microwave pyrolysis of polymeric materials: Waste tires treatment and characterization of the value-added products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Elsevier, v. 103, p. 149-158, 2013. ISSN 0165-2370.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS. **Relatório mostra situação de Maragogi onze meses após derramamento de óleo**. Disponível em: <<https://ufal.br/ufal/noticias/2020/7/relatorio-mostra-situacao-de-maragogi-onze-meses-apos-derramamento-de-oleo>>. Acesso em: 20 de maio de 2022.

US ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Perguntas frequentes (FAQs) - US Energy Information Administration (EIA)**. (2022). Disponível em: <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=709&t=6>. Acesso em: 20 de novembro de 2022.

VEJANI S. J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. **Bioresour Technol**, vol. 223, p. 277–286, 2016.

VIDONISH, J. E. et al. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. **Engineering**, v. 2, n. 4, p. 426-437, 2016 (b).

WANG, H. et al. Effect of high heating rates on products distribution and sulfur transformation during the pyrolysis of waste tires. **Waste Management**, Elsevier, v. 118, p. 9-17, 2020a. ISSN 0956-053X.

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

WU, X. et al. Sources and pollution path identification of PAHs in karst aquifers: an example from Liulin karst water system, northern China. **Journal of Contaminant Hydrology**, Elsevier, v. 241, 2021. ISSN 0169-7722.

YANG et al. Products distribution and heavy metals migration during catalytic pyrolysis of refinery oily sludge. **Energy Reports**, Elsevier, v. 9, s.6, p. 109-117, 2023. ISSN 2352-4847.

ZACHARIAS, D. C.; GAMA, C. M.; FORNARO, A. Mysterious oil spill on Brazilian coast: analysis and estimates. **Marine Pollution Bulletin**, Elsevier, v. 165, p. 112125, 2021. ISSN 0025-326X.