

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MURILO DE OLIVEIRA FERREIRA

**COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE DERRAMAMENTOS
DE PETRÓLEO NO MAR**

SANTOS

2021

MURILO DE OLIVEIRA FERREIRA

COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO NO MAR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para
obtenção do diploma de Engenharia de Petróleo.

Área de concentração: Química do Petróleo

Orientadora: Patrícia Helena dos Santos Matai

SANTOS

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Ferreira, Murilo de Oliveira

Comparação das técnicas de remediação de derramamentos de petróleo / M. O. Ferreira – São Paulo, 40 p.

Trabalho de Formatura – Escola Politécnica Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

1. óleo 2. vazamentos 3. remediação 4. físicos 5. químicos

AGRADECIMENTOS:

Murilo de Oliveira Ferreira

RESUMO

O uso em larga escala do petróleo na sociedade leva inevitavelmente à derramamentos de óleo que por sua vez levam em maior ou menor escala a problemas ambientais, econômicos e à sociedade.

Prever o destino e os efeitos do óleo derramado é uma tarefa muito complexa, pois o petróleo, uma complexa mistura de hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos, apresenta uma composição que varia e os derramamentos podem ocorrer em cenários diversos como acidentes em navios-tanque no Ártico, como no caso do navio Kulluk em 2013 ou por falhas no cimento a altas profundidades como o caso da *DeepWater Horizon*.

A escolha adequada da técnica de limpeza é igualmente complexa e depende de uma série de fatores, incluindo tipo de óleo, local do derramamento, tamanho do derramamento, clima, legislação e padrões locais (PRENDERGAST et al., 2014).

Com isso, muitas técnicas de remediação de vazamentos de petróleo foram desenvolvidas na tentativa de reduzir a frequência e a intensidade com que os desastres acontecem, e para fazer com que eles sejam menos agressivos e menos custosos ao meio ambiente.

No ambiente marinho as técnicas para remediar os derramamentos podem ser divididas em quatro categorias: físicas, químicas, térmicas e biológicas. Como foi observado que os métodos não são tão eficientes quando usados isoladamente, percebeu-se a necessidade da combinação dos mesmos.

Este estudo buscou descrever as técnicas e realizar uma análise comparativa mostrando quais métodos podem ser combinados e quais são ineficientes e/ou perigosos. A presente análise resultou em diversas combinações viáveis e mostrou que os métodos físicos e químicos são os com maior potencial de combinação, enquanto os métodos térmicos se mostraram mais perigosos e com menor potencial de combinação com outras técnicas.

Palavras-chave: derramamentos em ambiente marinho, remediação física, remediação química, remediação térmica, biorremediação.

ABSTRACT

The excessive use of oil in today's society inevitably leads to oil spills that lead to environmental, economic and anthropogenic problems in a very wide range.

Predicting the fate and effects of spilled oil is a very complex task, as oil has a complex composition that varies and spills can occur in different scenarios such as accidents on tankers in the Arctic region, as in the case of the Kulluk vessel in 2013 or by flaws in cement at high depths such as the case of DeepWater Horizon

The proper choice of remediation technique is equally complex and depends on a number of factors, including oil type, spill location, spill size, climate, local regulations and standards (PRENDERGAST e GSCHWEND, 2014).

Many remediation techniques have been developed to try to reduce the frequency and intensity with which disasters happen, and to make them less harmful to the environment and less costly.

Only in the marine environment the techniques to remediate spills can be divided into 4 categories, physical, chemical, thermal and biological. As it was observed that the methods are not as efficient when they work in isolation, the need for their combination was perceived.

This study seeks to describe the techniques and set up a comparative analysis showing which methods can be combined with each other and which are inefficient and/or dangerous. This analysis resulted in multiple viable combinations and showed that the physical and chemical methods are the ones with the biggest combination potential and the thermal methods are the most dangerous and the one with smallest combination potential.

Keywords: marine oil spills, physical remediation, chemical remediation, thermal remediation, bioremediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas desenvolvidas para a conclusão do trabalho. (Ferreira, 2021)	12
Figura 2: Exemplo de <i>Fence Boom</i> da empresa Maris marine environmental.	14
Figura 3: Exemplo de <i>curtain boom</i> da empresa oil booms	15
Figura 4: Exemplo de barragem resistente ao fogo	16
Figura 5: Exemplo de <i>skimmer</i> de barragem da empresa Elastec	19
Figura 6: Exemplo de <i>skimmer</i> oleofílico da empresa Elastec	19
Figura 7: Exemplo de <i>skimmer</i> de sucção da empresa Elastec	20
Figura 8: Imagem ilustrando a diferença entre adsorção e absorção	21
Figura 9: Imagem mostrando cinzas vulcânicas.	22
Figura 10: Fibra vegetal no formato de folha	24
Figura 11: Dispersão dos gases na plataforma antes e depois da aplicação de dispersantes próximo ao poço, utilizando robôs.	26
Figura 12: Mecanismo de como os dispersantes agem ao entrar em contato com o óleo	28
Figura 13: Mecanismo de atuação dos microrganismos	32
Figura 14: Esquema de como funciona a bioestimulação em terra.	33

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo dos principais pontos sobre Booms	18
Quadro 2: Resumo dos principais pontos sobre <i>Skimmers</i>	21
Quadro 3: Resumo dos materiais adsorventes	15
Quadro 4: Principais característica do métodos químicos	29
Quadro 5: Principais características dos métodos térmicos.	31
Quadro 6: Principais características da biorremediação	35
Quadro 7; Combinação possíveis dos métodos de remediação	36
Quadro 8: Métodos em que a combinação deve ser evitada.	37

SUMÁRIO

1.1 Objetivo	13
1.2 Justificativa	13
1.3 Escopo	13
1.4 Método	14
2.1 Métodos físicos	14
2.1.1 <i>Booms</i>	14
2.1.2 <i>Skimmers</i>	18
2.1.3 Materiais adsorventes	21
2.2 Métodos químicos	25
2.2.1 Dispersantes	26
2.3 Métodos térmicos	28
2.3.1 Agentes queimadores	29
2.4 Biorremediação	31
2.4.1 Bioaumentação	32
2.4.2 Bioestimulação	32
3. Comparação dos métodos	33
4. Conclusão	36

1. INTRODUÇÃO

O petróleo compreende um dos recursos mais importantes no contexto energético e de insumos para a humanidade. É uma mistura de hidrocarbonetos que precisa ser explorada, costumeiramente, a partir de formações rochosas, alocadas em terra ou em profundidades, além da lâmina d'água.

Intervenções humanas e o uso de tecnologias são necessários para se encontrar reservas viáveis e efetuar a extração, armazenamento, transporte e processamento dos hidrocarbonetos encontrados, a fim de propiciar recursos em condições de uso pela indústria e pelo consumidor final (SPEIGHT, 2014).

Como em qualquer empreendimento, a indústria petrolífera precisa lidar com riscos, dentre os quais, estão os de contexto ambiental, pelo fato de implicarem na instalação de infraestrutura em locais sem prévio contato antropogênico e por extrair um recurso que naturalmente não se encontrava exposto ou tendendo a se expor (CHAPMAN, 1983).

A poluição marinha por óleo resulta do vazamento de óleo em terra, acidentes de embarcações e oleodutos, petróleo *offshore*, operações de exploração e produção, atividades ligadas ao transporte e descargas ilegais de água (LUCAS; MACGREGOR, 2006). Aproximadamente 5,71 milhões de toneladas de derramamentos de óleo aconteceram devido a incidentes com navios-tanque no período de 1970-2010 (ITOPF, 2010).

Derramamentos de óleo no mar afetam a vida marinha, o turismo e as atividades de lazer. Mudanças significativas das propriedades físicas e químicas do óleo ocorrem após o derramamento (ANNUNCIADO et al., 2005). Após o derramamento de óleo é formada uma camada lisa após passar por vários processos de intemperismo, incluindo espalhamento, evaporação, dissolução, fotólise, biodegradação e formação de emulsões água-óleo que causam mudanças significativas na viscosidade, densidade do óleo e tensão interfacial (DALING; STROM, 1999). São formados inúmeros produtos oxigenados, como

aromáticos, ácidos alifáticos, benzóicos e naftenóicos, álcoois, resultado de fenóis e cetonas alifáticas devido à fotólise de óleo (HUSSEIN et al., 2009).

Várias técnicas são desenvolvidas regularmente para remediar o óleo derramado, podendo ser classificadas em recuperação mecânica, uso de dispersantes e solidificantes, queima e biorremediação. Davis e Guidry (1996) estimaram que o custo médio de limpeza de um derramamento de petróleo bruto seria de US \$2730 por barril.

A seleção da técnica mais eficaz depende do tipo e quantidade de derramamento de óleo, condições climáticas e ambiente circundante (CHOI; CLOUD, 1992; FINGAS et al., 1995; BUIST et al., 1999; LESSARD e DEMARCO, 2000; HPLAKOO, 2001). Torna-se necessário entender a quantidade e as características do óleo derramado, idade do óleo, condições climáticas, ambiente, comportamento dos oceanos e impacto na vida marinha para selecionar a melhor técnica de limpeza de derramamento de óleo.

Praticamente todos os métodos de resposta a derramamentos de óleo têm impacto ambiental e uma seleção do método de remediação requer algum tipo de troca entre os efeitos do derramamento de óleo versus os efeitos da limpeza. Neste estudo, algumas das técnicas comumente usadas para a limpeza de derramamentos de óleo são discutidas e uma análise comparativa é realizada.

As técnicas de remediação física são comumente usadas para evitar a dispersão dos derramamentos de óleo em água sem alterar suas características físicas e químicas.

Uma variedade de barreiras são utilizadas nas técnicas físicas e elas são classificadas em: a) barragens b) *skimmers* e c) materiais adsorventes (FINGAS E FIELDHOUSE, 2011; VERGETIS, 2002). Os métodos de remediação química são amplamente utilizados em conjunto com os métodos físicos pois eles têm a capacidade de alterar as propriedades físicas e químicas do óleo (VERGETIS, 2002), o que permite acelerar o processo de remediação do derramamento. Os produtos químicos utilizados para controlar os derramamentos são classificados em: dispersantes e solidificadores.

A remediação térmica é uma forma simples e rápida de remediação que pode prosseguir com uma estrutura minimamente especializada, como o uso conjunto de barragens resistentes ao fogo e um agente queimador. O processo envolve basicamente a combustão do óleo derramado e apresenta uma alta taxa de remoção. Para sustentar a combustão do óleo e fornecer oxigênio para o processo são utilizados: agente queimadores (produtos inflamáveis) e agentes de absorção (FREIBERGER et al., 1971).

Os maiores problemas associados a esse método são o risco de causar queimadas secundárias no entorno do derramamento, geração de grande quantidade de gases poluentes e danos à vegetação e à vida aquática.

A última classificação dos métodos, é a biorremediação que consiste em um processo natural onde microrganismos degradam e metabolizam substâncias químicas transformando-as em biomassa celular e subprodutos como dióxido de carbono, água e calor (ATLAS e CERNIGLIA, 1995). Os procedimentos utilizados neste método visam acelerar esse processo de atenuação natural.

Os meios encontrados para acelerar esse processo são classificados em bioaugmentação e bioestimulação. O primeiro consiste na inoculação de água contaminada com micro-organismos degradadores de hidrocarbonetos e o segundo, na adição de fertilizantes ou dispersantes para aumentar a concentração de micro-organismos degradadores (VENOSA et al., 1991; ATLAS e CERNIGLIA, 1995; SWANNELL et al., 1996). Como os derramamentos são muito heterogêneos, não é uma tarefa fácil prever a eficiência da biorremediação.

As principais restrições dos métodos de biorremediação são os longos períodos para o tratamento, a dificuldade em manter uma alta concentração de micro-organismos, a dependência de fatores ambientais e o fato de não ocorrer a degradação de todos os hidrocarbonetos de petróleo (SWANNELL et al., 1996).

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma revisão das técnicas atuais utilizadas na remediação de derramamentos de óleo no mar, o contexto em que

operam, comparar os 4 principais métodos - físicos, químicos, térmicos e biológicos- e apontar as possíveis combinações entre elas.

1.2 Justificativa

Este trabalho foi realizado dada a importância de se estudar os métodos de remediação de forma a reduzir o impacto dos derramamentos e busca sintetizar os diversos métodos de remediação e suas aplicações.

1.3 Escopo

Este trabalho tem como escopo o estudo dos diferentes métodos de remediação de derramamentos de petróleo como os métodos térmicos, químicos, físicos e biológicos.

1.4 Método

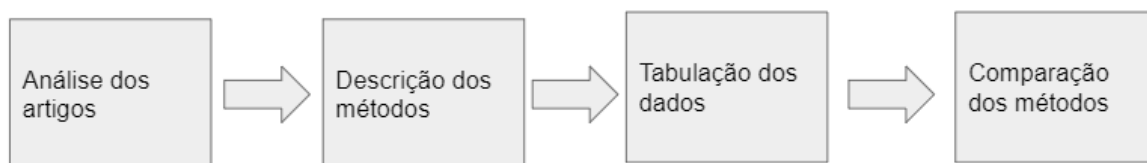
Este trabalho foi elaborado através da análise de artigos científicos que foram utilizados para definir e explicar os métodos de remediação. A seleção dos trabalhos foi feita através de pesquisa na plataforma Scopus, utilizando as palavras chave: oil, spill, oil spill, remediation, *comparative* e *analysis*.

Após isso foram feitas pesquisas individuais para cada método procurando fundamentar e complementar a pesquisa.

Uma vez selecionados, os trabalhos foram analisados e os métodos foram descritos. As informações obtidas foram tabuladas para que fosse feita uma análise de combinação entre elas.

A Figura 1 mostra o esquema seguido para o desenvolvimento do trabalho:

Figura 1: Fluxograma metodológico



Fonte: elaborado pelo autor

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Métodos físicos

Os métodos físicos amplamente utilizados na remediação de derramamentos de óleo, geralmente são utilizados como barreiras para evitar que o óleo se espalhe por uma região ainda maior e para viabilizar a utilização de outros métodos.

Podem, também, apresentar outras funções como a coleta do óleo e têm como premissa essencial não alterar as propriedades químicas do óleo.

Dentre os métodos físicos existem 3 principais classificações que são: barragens (*booms*), *skimmers* e materiais adsorventes.

2.1.1 Barragens

Barragens são essencialmente barreiras físicas que previnem o espalhamento do óleo derramado. São equipamentos amplamente utilizados e geralmente vêm acompanhados de *skimmers* ou outros métodos para melhorar a eficiência. Existem três categorias de barragens, conhecidas como: barragem de cerca (*fence boom*), barragem de cortina (*curtain boom*) e barragens resistentes ao fogo (Potter e Morrison, 2008)

- (a) Barragens de cerca: são estruturas feitas de materiais rígidos ou semi-rígidos que impedem o deslocamento do óleo em superfície por fazer uma barreira vertical na qual cerca de 40% do material fica fora d'água e os outros 60% ficam sob a água. Múltiplas seções podem ser conectadas utilizando conectores especiais; as seções costumam ter 15m de comprimento e altura de 300, 600 ou 800 mm.

Como vantagens, pode-se destacar que elas são resistentes à abrasão, leves, fáceis de manipular, limpar, guardar e com desempenho confiável em águas calmas.

Entretanto, elas apresentam baixa estabilidade se expostas a ventos e correntezas fortes, têm baixa eficiência em locais com ondas grandes e baixa

flexibilidade ao ser rebocadas. (VENTIKOS et al., 2004; POTTER e MORRISON, 2008; OSS, 2010).

A figura 2 mostra um exemplo de barragem de cerca da empresa, *Maris Marine Environmental* sendo utilizada.



Figura 2: Exemplo de barragem de cerca (*Fence Boom*) da empresa *Maris Marine Environmental*

Fonte: <https://www.maris.com.tr/en/products/category/containment-boom/maris-fence-boom>

Acesso em: 12/09/2020 14:30

- (b) Barreiras de cortina: são estruturas flutuantes impermeáveis e não absorventes. Elas têm uma estrutura circular preenchida com espuma que se mantém na superfície da água e uma saia flexível que fica dentro da água. São construídas em poliuretano, poliestireno, plástico bolha ou cortiça. O diâmetro da parte flutuante varia de 100 a 500mm e o comprimento da saia varia de 150 a 800mm. São confiáveis para uso em situações *offshore* com águas calmas, apresentam boa flexibilidade para ser rebocadas e costumam ter melhor desempenho do que as barragens de cerca, mas são mais difíceis de guardar e limpar (DAVE e GHALY., 2011; VENTIKOS et al., 2004; OSS, 2010; GPC, 2010). A figura 3 mostra um exemplo de uma barragem de cortina da empresa Oil Booms sendo guardado.

Figura 3: Exemplo de barragem de cortina da empresa Oil Booms



Fonte: <http://www.oilbooms.eu/oilbooms/types/curtain-boom/>

Acesso em: 12/09/2020 14:30

(c) Barragens resistentes ao fogo (*Fire resistant booms*): são estruturas feitas de metal à prova de fogo, utilizadas em combinação com técnicas de queima *in situ* (VENTIKOS et al., 2004), que conseguem concentrar uma quantidade suficiente para que o óleo consiga queimar bem a 1093°C (2000°F). Existem diversos tipos tais como barragens resfriadas a água, barragens de aço inoxidável, barragens resistentes ao fogo e barragens de cerâmica.

De maneira geral, possuem 200m de comprimento e geram 1500m² de área de queima (DAVE e GHALY., 2011; ARPEL, 2006). Apresentam bom desempenho em águas calmas e oferecem uma boa proteção para a costa dos impactos da queima do óleo no mar. São muito caras e apresentam dificuldade para o reboque por causa do seu peso e tamanho (GPC,2010).

A figura 4 apresenta uma barragem resistente ao fogo, montada e pronta para utilização.

Figura 4: Exemplo de barragem resistente ao fogo



Fonte: <https://www.oilabsorbspill.com/productshow/Fireproofing-Boom/Oil-Spill-Fire-Resistant-Boom-JXYWGJ800H/81.htm> acessado 17/09/2020 14:40

O Quadro 1 apresenta um resumo dos principais tipos de barragens mostrados acima, incluindo a sua principal função e a descrição das suas vantagens e desvantagens.

Quadro 1: Resumo dos principais pontos sobre as barragens.

Ferramenta	Principal função	Principais tipos	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Barragem	Evitar o espalhamento do derramamento	Barragens de cerca (<i>Fence Booms</i>)	Estrutura rígida ou semi-rígida que compõe uma barreira que fica parte acima e parte abaixo d'água dificultando a passagem do óleo para fora dela	Resistentes à abrasão, leves, facilidade para manipular, limpar e guardar e são bastante confiáveis em água calmas	Baixa estabilidade se exposta a ventos ou correntezas fortes, baixa eficiência em ondas grandes e baixa flexibilidade ao ser rebocada.
		Barragens de cortina (<i>Curtain booms</i>)	Estruturas flutuantes, impermeáveis e não absorventes. Têm uma estrutura circular preenchida com espuma que se mantém na superfície da água e uma saia flexível que fica dentro da água.	Adequadas para uso em situações <i>offshore</i> com águas calmas, apresentam boa flexibilidade para ser rebocadas e costumam ser mais eficientes do que as barragens de cerca	São mais difíceis para guardar e limpar do que a Fence Boom
		Barragem resistente ao fogo (<i>Fire resistant boom</i>)	Estruturas feitas de metal à prova de fogo, utilizadas em combinação com técnicas de queima <i>in situ</i>	Adequadas para águas calmas e oferecem uma boa proteção para a costa dos impactos da queima do óleo no mar	Muito caras e apresentam dificuldade para o reboque por causa do seu peso e tamanho

Fonte: Elaborado pelo autor

2.1.2 *Skimmers*

Podem ser usados em conjunto com barragens de cortina para recuperar o óleo derramado sem alterar as suas propriedades para que possa ser reprocessado e reutilizado. *Skimmers* podem ser em formato de discos, cintos, escovas ou tambores (DAVE e GHALY., 2011; LARSON, 2010; HAMMOUD, 2001). Eles podem ter um motor próprio, ser usados na costa ou operados a partir de embarcações. Apresentam três categorias: a) *weir* (barragem), b) oleofílicos ou c) sucção (DAVE e

GHALY, 2011; NOMACK e CLEVELAND, 2010). Para garantir a efetividade dos *skimmers* alguns critérios precisam ser analisados tais como a quantidade de dejetos na água, localização, espessura do derramamento e condições climáticas (DAVE e GHALY, 2011). De maneira geral são efetivos em águas calmas e estão sujeitos a entupimento por causa de dejetos na água.

- (a) *Skimmers* de Barragem: atuam de maneira similar a uma represa e recolhem o óleo da superfície através da gravidade. Uma vez coletado, o óleo é transferido da parte central por gravidade ou bombas até tanques de armazenagem (DAVE e GHALY, 2011). Apresentam alta estabilidade estática em ondas e tem alta eficiência na recuperação de óleo de baixa densidade, viscosidade e na ausência de emulsões, porém costumam travar e entupir por causa de dejetos flutuantes (HAMMOUD, 2001; JENSEN et al., 1995).

A figura 5 apresenta um exemplo de *skimmer* de barragem da empresa Elastec em funcionamento.

Figura 5: Exemplo de *skimmer* de barragem da empresa Elastec



Fonte: <https://www.elastec.com/products/oil-spill-skimmers/weir-oil-skimmers/> Acesso em:

12/09/2020 14:30

- (b) *Skimmers* oleofílicos: usam correias, discos, esfregões e tambores feitos de materiais oleofílicos para retirar o óleo da superfície. Uma vez aderido aos materiais do *skimmer*, o óleo é então raspado ou espremido em um tanque de recuperação. Eles possuem alta flexibilidade, permitindo a sua utilização em

derramamentos de qualquer espessura (EPA, 2020), podem recuperar até 90% do óleo na água, funcionam bem na presença de dejetos ou gelo e são menos influenciados pelas ondas (OSS, 2010; NOMACK e CLEVELAND, 2010). Porém não conseguem lidar com óleos misturados com dispersantes e o lixo tem que ser retirado manualmente (OSS, 2010).

Na Figura 6, observa-se um exemplo de *skimmer* oleofílico da empresa Elastec em funcionamento.

Figura 6: Exemplo de *skimmer* oleofílico da empresa Elastec.



Fonte: <https://www.elastec.com/products/oil-spill-skimmers/drum-oil-skimmers/> acessado em 15/09/2020 às 17:30

- (c) *Skimmers* de sucção: são bombas de sucção que fazem com que o óleo entre pela cabeça do *skimmer* e, em seguida, entre nos tanques de estocagem.

Possuem alta eficiência na recuperação de óleos com alta e baixa densidade, porém seu uso está bastante associado a ambientes de águas calmas ou com a utilização de barragens e podem travar na presença de dejetos.

Para ser operados demandam mão de obra qualificada não sendo indicado usá-los juntamente com produtos inflamáveis que podem levar a explosões. (VENTIKOS et al., 2004; OSS, 2010).

A Figura 7, apresenta um *skimmer* de sucção da empresa Elastec em funcionamento.

Figura 7: Exemplo de *skimmer* de sucção da empresa Elastec



Fonte: <https://www.elastec.com/products/oil-spill-skimmers/suction-oil-skimmers/> acessado em 15/09/2020 às 14:38

No Quadro 2, apresenta-se um resumo dos principais pontos apontados no texto sobre todos os tipos de *skimmers* apresentados.

Quadro 2: Resumo dos principais pontos sobre *Skimmers*

Ferramenta	Principal função	Principais tipos	Descrição	Vantagens	Desvantagens
<i>Skimmers</i>	Coletar o óleo derramado em uma área por sucção ou raspagem	<i>Skimmers</i> de barragem	Atuam de maneira similar a uma represa e recolhem o óleo da superfície através da gravidade. Uma vez coletado o óleo é transferido da parte central por gravidade ou bombas até tanques de armazenagem	Apresentam alta estabilidade estática em ondas e tem alta eficiência na recuperação de óleo de baixa densidade, viscosidade e na ausência de emulsões	Costumam travar e entupir por causa de dejetos flutuantes
		<i>Skimmers</i> oleofílico	Usam correias, discos, esfregões e tambores feitos de materiais oleofílicos para retirar o óleo da superfície. Uma vez aderido aos materiais do <i>skimmer</i> , o óleo é então raspado ou espremido em um tanque de recuperação.	Possuem alta flexibilidade, permitindo ser utilizados em derramamentos de qualquer espessura; podem recuperar até 90% do óleo na água, funcionam bem na presença de dejetos ou gelo e são menos influenciados pelas ondas.	Não conseguem lidar com óleos misturados com dispersantes e o lixo tem que ser retirado a mão

		Skimmer de sucção	São bombas de sucção que fazem com que o óleo entre pela cabeça do <i>skimmer</i> e em seguida entra nos tanques de estocagem.	Possuem alta eficiência na recuperação de óleos com alta e baixa densidade, porém seu uso está bastante associado a ambientes de águas calmas ou com a utilização de booms	Podem travar na presença de dejetos. Sua operação demanda mão de obra qualificada e não é indicado usá-los juntamente com produtos inflamáveis que podem levar a explosões.
--	--	-------------------	--	--	---

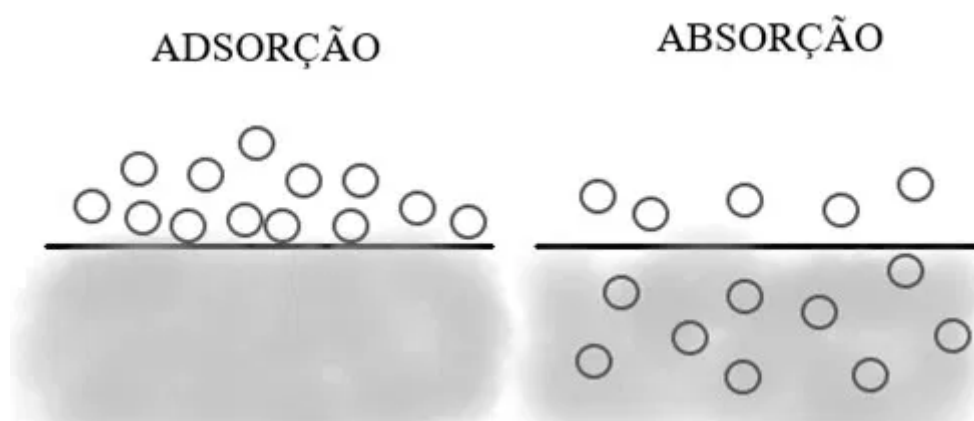
Fonte: elaborado pelo autor

2.1.3 Materiais adsorventes

Geralmente associados a última etapa do processo de limpeza do óleo após a utilização de skimmers, os adsorventes hidrofóbicos são de grande interesse por facilitar a conversão de fase do óleo em estado líquido para semi-sólido para que seja completamente removido (ADEBAJO et al., 2003; OSS, 2010). Esses materiais adsorventes podem ser: a) inorgânicos naturais b) orgânicos naturais ou c) sintéticos.

Na Figura 8 mostrada abaixo, é possível observar a diferença entre absorção e adsorção é que, na absorção, uma substância (matéria ou energia) leva outra substância para dentro daquela substância, enquanto na adsorção ocorrem apenas as interações no nível da superfície.

Figura 8: Imagem ilustrando a diferença entre adsorção e absorção.



Fonte:

<https://www.brasfaiber.com.br/filtragem-de-odores-saiba-a-importancia-do-filtro-de-carvao-ativado-na-industria/> Acessado em: 05/01/2022 às 23:10.

(a) Materiais adsorventes inorgânicos naturais: incluem cinzas vulcânicas, vermiculita, vidro, lã, areia e argila (HOLAKOO, 2001). Esses materiais estão disponíveis na natureza, apresentam baixo custo e têm capacidade adsorptiva de 4-20 vezes o próprio peso. Sua maior desvantagem é o fato de não serem recomendados para utilização em água; muitos deles como areia e a vermiculita são materiais soltos que têm dificuldade em ambientes com muito vento por estarem associados a um potencial risco caso inalados pela biota (US EPA, 2011).

Na Figura 9 mostrada abaixo é possível ver uma amostra de cinzas vulcânicas, material adsorvente inorgânico que pode ser utilizado na remediação de derramamentos.

Figura 9: Imagem mostrando cinza vulcânica.



Fonte: <https://www.construcaolatinoamericana.com/noticias/cinza-vulcanica-como-aditivo/131588.article> acessado em 12/08/2020 13:50

(b) Materiais adsorventes orgânicos naturais: nessa classe, estão incluídos turfa, fibras vegetais, serralha, fibra de paina e palha (KARASAKI e MOUTSATSOU, 2010). Novas alternativas tais como cabelo humano

apresentaram resultados positivos em testes. Choi and Cloud (1992) calcularam que a serralha e a fibra de algodão adsorvem de 74-85% do óleo cru em testes realizados em uma banheira que continha água marinha artificial e óleo cru. Assim como os inorgânicos, estes materiais são baratos e de fácil acesso e possuem uma capacidade adsortiva que varia de 3 a 15 vezes o seu peso. Suas maiores desvantagens são o fato de que requerem muita mão de obra, e adsorvem água juntamente com o óleo, o que faz com que fiquem pesados e afundem, dificultando a sua coleta e descarte.

A Figura 10 apresenta amostras de fibra vegetal no formato de folha. Trata-se de um material adsorvente orgânico que pode ser utilizado para remediar derramamentos de petróleo.

Figura 10: Fibra vegetal no formato de folha



Fonte: <https://materiamundi.cc/materials/laminado-de-fibras-vegetais> Acessado em 14/09/2020

(c) Materiais adsorventes sintéticos: disponibilizados na forma de rolos, folhas, barreiras ou em pó, são os materiais adsorventes mais usados

comercialmente na remediação de óleo. Incluem materiais tais como polipropileno, poliéster e poliestireno porém, assim como os materiais inorgânicos e orgânicos, o desenvolvimento de novos materiais tem sido frequente. De acordo com Jarre et al. (1979) as esponjas de poliuretano podem chegar a adsorver 100 vezes o seu peso em misturas de água e óleo. Adsorventes sintéticos têm a capacidade de adsorver de 70 a 100 vezes o seu peso em óleo, graças a sua natureza hidrofóbica e oleofílica. Alguns materiais podem ser reutilizados, mas a sua maior desvantagem é não que não são biodegradáveis o que dificulta muito a sua estocagem após o uso (DAVE e GHALY, 2011; CHOI e CLOUD, 1992; DESCHAMPS et al., 2003; US EPA, 2011).

O Quadro 3, apresenta um resumo dos principais tipos dos materiais adsorventes supracitados.

Quadro 3: Resumo dos materiais adsorventes

Ferramenta	Principal função	Principais tipos	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Materiais adsorventes	Conversão da fase do óleo de líquido para semi-sólido para facilitar a coleta e degradação	Materiais adsorventes inorgânicos naturais	Materiais inorgânicos naturais com alta capacidade de adsorção. Exemplos: cinzas vulcânicas, vermiculita, vidro, lã, areia e argila	Disponíveis na natureza, são de baixo custo e têm capacidade adsorviva de 4-20 vezes o próprio peso. Vantagens: desenvolvimento de novos materiais que podem ser utilizados	Não são recomendados para utilização em água. Materiais tais como areia e vermiculita são materiais soltos que têm dificuldade em ambientes com muito vento por estarem associados a um potencial risco caso inalados pela biota
		Materiais adsorventes orgânicos naturais	Materiais orgânicos naturais com alta capacidade de adsorção. Exemplos: turfa, fibras vegetais, serralha, fibra de paina e palha	Disponíveis de diversas fontes encontradas pelo mundo todo, são de baixo custo, de fácil acesso e tem capacidade adsorviva de 3-15 vezes o seu próprio peso. Vantagens: descoberta e	Necessidade de muita mão de obra, e adsorver água juntamente com o óleo, o que faz com que fiquem pesados e afundem dificultando a sua coleta e descarte.

				desenvolvimento de novos materiais que podem ser utilizados	
		Materiais adsorventes sintéticos	Disponíveis em rolos, folhas, barreiras ou em pó. Exemplos de materiais adsorventes mais usados comercialmente na remediação de óleo, incluem materiais como polipropileno, poliéster e poliestireno	Adsorventes sintéticos têm a capacidade de adsorver de 70 a 100 vezes o seu peso em óleo. Graças a sua natureza hidrofóbica e oleofílica. Alguns materiais podem ser reutilizados e novos materiais vêm sendo desenvolvidos.	Por se tratar de materiais sintéticos, precisam ser produzidos e a maioria deles é são biodegradável o que dificulta muito a sua estocagem após o uso

Fonte: Elaborado pelo autor

2.2 Métodos químicos

Os dispersantes químicos vêm se tornando cada vez mais aceitos como o melhor método de resposta em algumas circunstâncias, como condições climáticas adversas ou águas profundas. Muitas vezes, é uma opção melhor dispersar o petróleo no mar, ou mesmo perto da costa, em vez de permitir que contamine recursos sensíveis importantes como a biota e fauna costeira ou marítima.

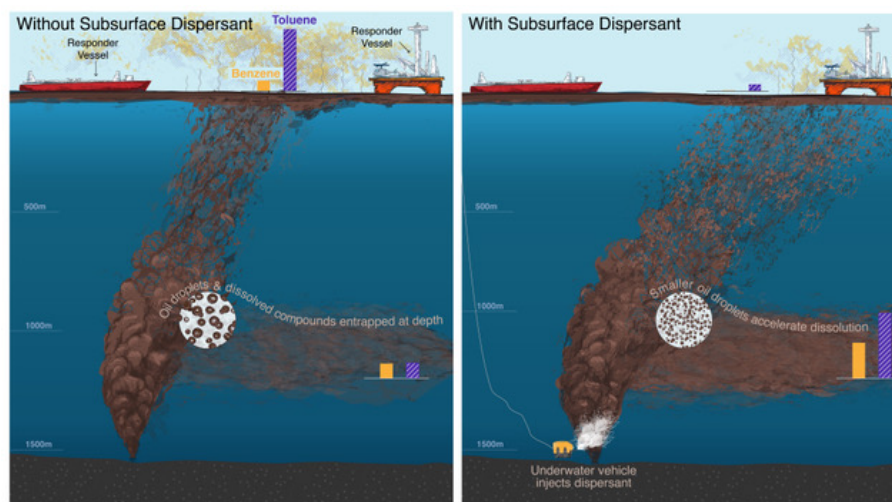
2.2.1 Dispersantes

A classe dos dispersantes consiste em surfactantes dissolvidos em um ou mais solventes. Ao diminuir a tensão superficial entre o óleo e a água, os dispersantes quebram a camada de óleo transformando as em manchas menores nas superfícies e “gotas” que ficam flutuando na coluna d'água onde são diluídas e podem ser degradadas mais facilmente (LESSARD e DEMARCO, 2000).

Um exemplo de uso de dispersantes em quantidades sem precedentes foi no derramamento de óleo da Deepwater Horizon (1,84 milhões de galões no total, equivalentes a 6,97 milhões de litros), e em muitos casos, em grande profundidade, e não na superfície. Essa tática (de usar um dispersante geralmente usado em manchas de superfície em profundidade) foi considerada um grande sucesso. Claramente, havia taxas muito rápidas de biodegradação do óleo perfeitamente disperso em águas profundas (IVSHINA et al, 2015). Além disso, o uso de dispersantes auxiliou na diminuição de gases na superfície o que facilitou o trabalho dos prestadores de primeiros socorros.

Na Figura 11 verifica-se o impacto na geração de gases ao se utilizar dispersantes em grandes profundidades. O exemplo da figura é o caso real da utilização no vazamento de óleo ocorrido na plataforma DeepWater Horizon situada no Golfo do México.

Figura 11: Dispersão dos gases na plataforma antes e depois da aplicação de dispersantes próximo ao poço, utilizando robôs.



Fonte: <https://engineering.tamu.edu/news/2017/08/dispersants-improved-air-quality-for-responders-at-deepwater-horizon.html>

Alguns, porém, questionaram se o dispersante químico ou a forma como o óleo foi fisicamente injetado na água resultou na formação de novas gotículas que permanecem flutuantes e se moveram para longe da cabeça do poço (CORNWALL, 2015). Portanto, há uma necessidade de mais considerações e mais testes experimentais e de modelagem antes que recomendações gerais possam ser feitas sobre o uso de dispersantes químicos. (IVSHINA et al, 2015)

A aplicação de dispersantes se dá usualmente na forma de spray seguida de agitação na área para garantir que entrem em contato com a solução óleo-água que pode ser feita pelo vento ou por um motor de uma embarcação (DAVE e GHALY, 2011; SITTING, 1974).

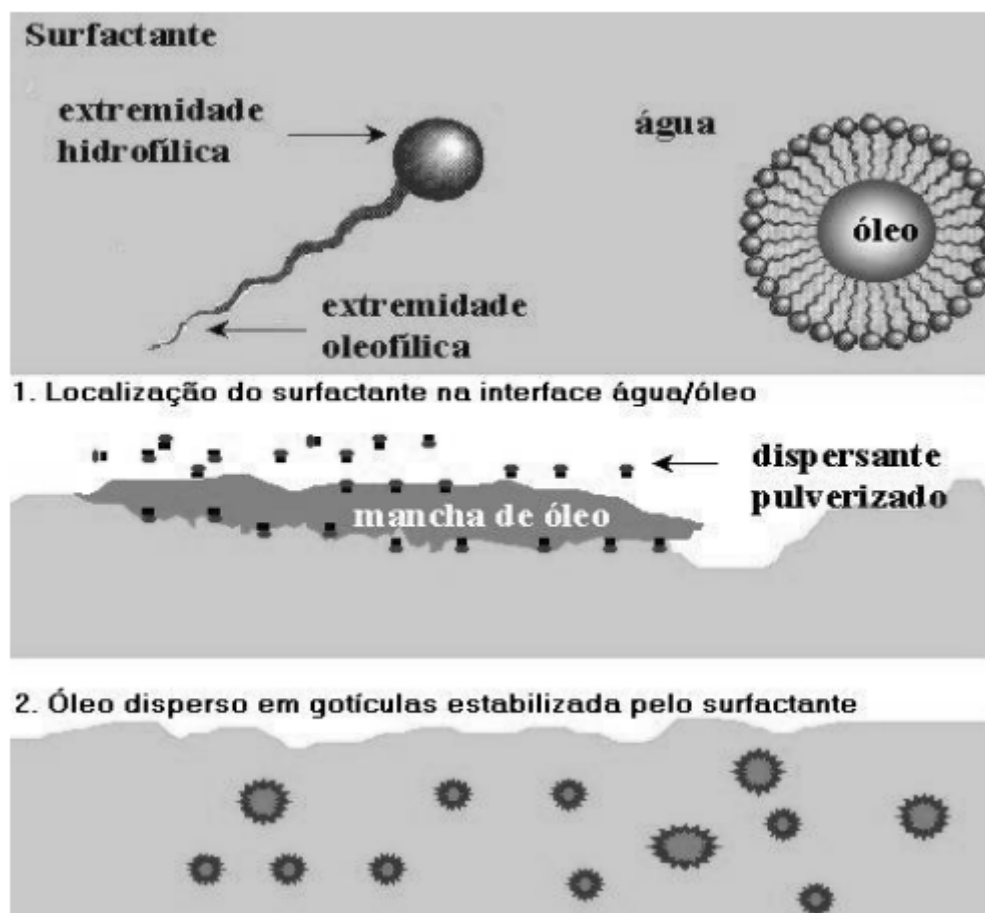
A eficiência e a toxicidade dos dispersantes atuais melhoraram em relação aos mais antigos e se mostraram capazes de tratar até 90% dos derramamentos a um custo mais baixo do que os métodos físicos (HOLAKOO, 2001).

Estes podem ser utilizados em mares agitados com ventos fortes onde a recuperação mecânica não é possível (DAVE e GHALY, 2011), e também permitem uma remediação rápida, diminuindo a velocidade da formação de emulsões óleo-água fazendo com que seja menos provável que ocorra a aderência do óleo em superfícies (incluindo animais) e acelerando, desse modo, a velocidade de biodegradação ao aumentar a superfície de contato das gotas de óleo (DAVE e GHALY, 2011).

A aplicação dos dispersantes depende do tipo de óleo, velocidade do vento, temperatura e das condições do mar (NORMACK e CLEVELAND, 2010). Porém, por serem inflamáveis, sujam as costas, podem contaminar fontes de água e causar danos à biota marinha e à sociedade. (DAVE e GHALY, 2011.; NRC, 1989).

Na Figura 12 observa-se o mecanismo de ação dos dispersantes em contato com o óleo: a) aplicação do dispersante b) surfactante entrando em contato com a superfície c) óleo se dispersando formando pequenas gotas com energia mínima (LESSARD e DEMARCO, 2000).

Figura 12: Mecanismo de como os dispersantes (surfactantes) funcionam ao entrar em contato com o óleo.



Fonte: (CONAMA, 2000)

O Quadro 4, é mostra um resumo dos pontos apresentados sobre os dispersantes.

Quadro 4: Principais característica do métodos químicos

Principal função	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Diminuir a tensão superficial entre o óleo e a água, quebrando a camada de óleo.	Surfactantes dissolvidos em um ou mais solventes.	<p>Quebrar a mancha de óleo em gotas menores</p> <p>Aumento da superfície de contato do óleo</p> <p>Aumento da biodegradação do óleo.</p> <p>Redução do impacto nas áreas mais próximas a grandes derramamentos.</p> <p>Utilizada em grandes profundidades e mares com ventos fortes.</p>	<p>Possivelmente tóxicos.</p> <p>Necessidade de insumos químicos.</p>

Fonte: Elaborado pelo autor

2.3 Métodos térmicos

A queima *in situ* é um método rápido e simples de remediação que pode ser realizado com equipamentos minimamente especializados (barragem resistente ao fogo e agentes queimadores) com altas taxas de remoção (DAVE e GHALY, 2011).

Desde de o fim da década de 1960, essa técnica é amplamente utilizada para remoção de derramamentos de óleo e de combustível de jato em águas cobertas por gelo e neve, oleodutos, tanques de estocagem e em acidentes de navios nos Estados Unidos da América, Canada e muitos países da Europa e da Escandinávia (MULLIN e CHAMP, 2003; BUIST et al., 1999).

Esse método de remediação é efetivo em áreas com ventos calmos e derramamentos de óleos leves ou produtos refinados leves que queimam rápido sem causar danos à vida marinha. Todavia, os resíduos gerados podem afundar e contaminar recursos hidráulicos subterrâneos. Esses resíduos podem ser retirados com auxílio de métodos físicos (DAVE e GHALY, 2011; DAVIDSON et al., 2008).

Para que uma queima *in situ* tenha sucesso, é necessário um bom fornecimento de oxigênio e que a camada de óleo não seja muito espessa, pois nessa situação há perda de calor para a água o que pode inviabilizar a queima (BUIST et al., 1999).

Existem dois agentes que podem ser usados para manter a combustão do óleo e fornecer oxigênio suficiente para o fogo. São eles: agentes queimadores e agentes de absorção por capilaridade (*wicking agent*). Como pontos negativos pode-se destacar o fato de que a vegetação e a biota marinha podem ser prejudicadas pelos efeitos da queima, o fogo pode sair de controle juntamente com a fumaça causando-se causar prejuízos à sociedade.

Entretanto, queimada *in situ* costuma ser o melhor método de remediação caso aplicado imediatamente após o óleo ser derramado (DAVE e GHALY, 2011)

2.3.1 Agentes queimadores

De maneira geral, o termo agente queimador pode ser definido como qualquer material que quando aplicado ao óleo, ajuda a promover a combustão ou ao acender, ajuda na ignição (FREIBERG et al., 1971).

Materiais que geram a combustão geralmente estão classificados em dois grupos: os agentes de adsorção por capilaridade e os acendedores hidráulicos tais como sódio e magnésio.

Os acendedores hidráulicos são aqueles que reagem com água para produzir hidrogênio e calor com uma explosão violenta e queima; existem alguns auto acendedores como sódio ou potássio que reagem com a água gerando calor para iniciar a combustão das moléculas dos hidrocarbonetos de petróleo produzindo dióxido de carbono, água, havendo liberação de calor (FREIBERG et al., 1971).

Os agentes de adsorção por capilaridade são materiais que ajudam a manter a combustão do óleo graças a sua porosidade e/ou grande superfície. Ao absorvê-lo ajudam a promover uma base para queimar e melhorar o acesso ao oxigênio do ar atmosférico (FREIBERG et al, 1971).

Materiais que ajudam a ignição são geralmente óleos minerais leves como gasolina ou petróleos leves como o petróleo bruto da Louisiana que têm alta pressão de vapor e baixo ponto de fulgor e acendem facilmente. Uma vez acesos eles geram calor suficiente para iniciar a combustão de óleos mais pesados e a aplicação contínua pode ajudar a superar a perda de calor para a água em casos onde a espessura da mancha de óleo é grande (FREIBERG et al., 1971).

O Quadro 5 apresenta um resumo dos principais pontos abordados para os métodos térmicos.

Quadro 5: Principais características dos métodos térmicos.

Método	Principais tipos	Principal função	Descrição	Vantagens	Desvantagens
---------------	-------------------------	-------------------------	------------------	------------------	---------------------

Térmico	Agentes queimadores	Ajudar a promover a combustão. Ajudar na ignição	agentes de adsorção: ajudar no fornecimento de oxigênio para queima. Agentes queimadores: fornecer calor para iniciar a queima; Derivados leves de petróleo: ajudam na queima devido à sua volatilidade.	Baratos, efetivos e rápidos. Alta efetividade em lugares de difícil acesso onde outros métodos não são tão aplicáveis.	Geração de muitos gases agravantes do efeito estufa. Podem causar danos à biota marinha e terrestre. Risco do fogo se alastrar. Não podem ser utilizados próximos a centros urbanos
----------------	---------------------	---	--	---	--

Fonte: elaborado pelo autor

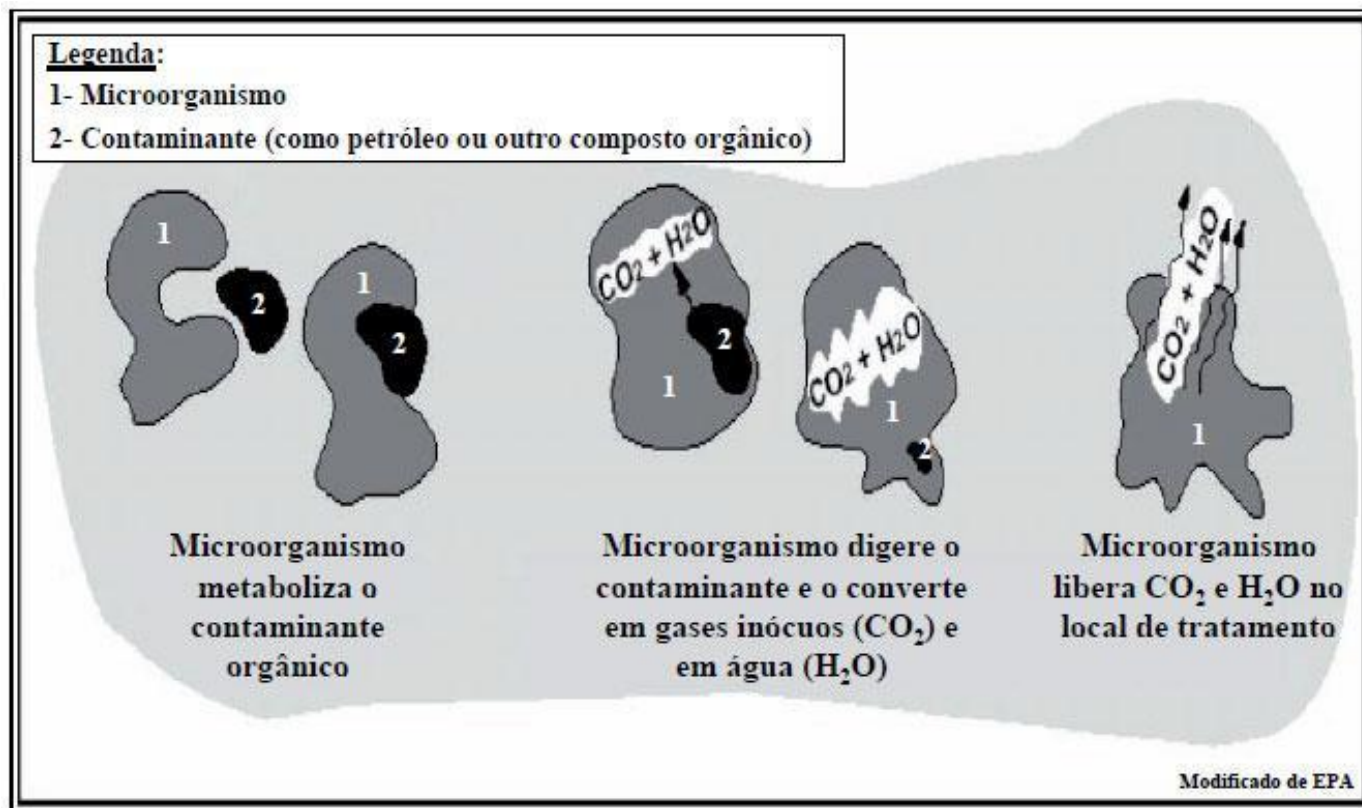
2.4 Biorremediação

Microrganismos de ocorrência natural, são amplamente distribuídos em ambientes marinhos e têm uma enorme capacidade de decompor hidrocarbonetos de petróleo (ATLAS e CIRNAGLIA, 95).

Muitas espécies diferentes de microrganismos desenvolveram a capacidade de metabolizar hidrocarbonetos de petróleo, que usam como fontes de carbono e energia para produzir novas células microbianas.

A figura 13 mostra o mecanismo de decomposição do petróleo pelos microrganismos que o decompõem para transformá-lo em energia e gás carbônico (CO_2) e água (H_2O).

Figura 13: Mecanismo de atuação dos microrganismos no processo de biorremediação



Fonte:

https://www.researchgate.net/figure/A-quick-overview-of-microbial-bioremediation-of-oil-spills-in-sea-water_fig4_343612034. Acessado em 27/12/2021 às 19:30.

A maioria dos compostos químicos que constituem o petróleo bruto podem ser atacados por populações bacterianas nativas de ecossistemas marinhos.

Alguns microrganismos degradam alcanos, outros, os hidrocarbonetos saturados, outros degradam hidrocarbonetos aromáticos e alguns, degradam várias classes de hidrocarbonetos.

Quando o petróleo é derramado no oceano, uma variedade de diferentes espécies bacterianas, age em conjunto para quebrar a complexa mistura de hidrocarbonetos que formam o petróleo em dióxido de carbono, água, e resíduos inativos (IVSHINA et al, 2015).

Embora em muitos casos a biodegradação possa mitigar os impactos tóxicos do óleo derramado sem causar danos ecológicos, as condições ambientais para

que isso aconteça rapidamente nem sempre são ideais (ATLAS e CIRNAGLIA, 95).

No caso de grandes derramamentos de petroleiros e explosões de poços, as taxas da biodegradação de hidrocarbonetos naturais são frequentemente muito lentas para prevenir danos ecológicos.

As taxas de biodegradação de hidrocarbonetos do óleo, porém, podem ser aceleradas em muitos casos, de modo a reduzir os tempos de persistência de poluentes, através de um processo conhecido como biorremediação.

Para uma biorremediação eficaz de derramamento de óleo, inoculação de água do mar contaminada com microrganismos degradadores de hidrocarbonetos (bioaumentação) e a adição de fertilizantes e/ou dispersantes (bioestimulação) são necessários para acelerar a taxa do processo de degradação natural. (DAVE e GHALY, 2011)

2.4.1 Bioaumentação

Bioaumentação consiste em inserir microrganismos degradantes de hidrocarbonetos em um outro ambiente a fim de aumentar a velocidade de biodegradação do petróleo.

Contudo, a ampla distribuição de bactérias degradadoras de hidrocarbonetos e fungos nativos fazem a competição com aquelas que foram inseridas muito complicadas. De modo, a maioria dos estudos indicam que a bioaumentação não foi uma opção promissora para a biorremediação de derramamento de óleo (VENOSA et al., 1991; ATLAS e CIRNAGLIA, 95; SWANNELL et al., 1996).

2.4.2 Bioestimulação

A água do mar é uma fonte pobre de nutrientes necessários, como nitrogênio e fósforo, para os microrganismos. A prática de aumentar a concentração desses nutrientes utilizando fertilizantes é conhecida como bioestimulação.

No derramamento do navio Exxon Valdez ocorrido em 1989 no Alasca, foi a primeira vez que foram utilizados fertilizantes para aprimorar a degradação do

petróleo por microrganismos. Juntamente com auxílio de métodos físicos de limpeza foram utilizados fertilizantes para melhorar a degradação e limpar o óleo de sedimentos porosos superficiais e sub-subsuperficiais. Ao todo foram aplicados no período de 1989-1991, 48.400 kg de nitrogênio e 5.200 kg de fósforo, envolvendo 2.237 aplicações separadas de fertilizante na linha costeira. O monitoramento mostrou uma perda média na massa de óleo residual de cerca de 28% por ano para o óleo superficial e 12% ao ano para o óleo subterrâneo (IVSHINA et al, 2015).

A decisão de empregar biorremediação na limpeza de linhas costeiras em Prince William Sound ocorreu após extensos testes de laboratório e de campo. Utilizando nutrientes extras e oxigênio dissolvido, os micróbios degradaram até 90% dos alcanos e cerca de 36% do total inicial da massa de óleo no intervalo de 20-60 dias. Isso representa uma melhora de 3 vezes na taxa de biodegradação em comparação com controles não fertilizados.

Na figura 14, mostra o mecanismo da bioestimulação em ambientes terrestres que funciona de maneira similar ao marinho.

Figura 14: Esquema de como funciona a bioestimulação em terra.



Fonte: <https://medcraveonline.com/JMEN/bioaugmentation-and-biostimulation-a-potential-strategy-for-environmental-remediation.html> Acessado em 27/12/2021 as 19:55.

O Quadro 6, apresenta um resumo dos pontos apresentados sobre os métodos biológicos de remediação.

Quadro 6: Principais características da biorremediação

Método	Principais tipos	Principal função	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Biorremediação	Bioaugmentação	Inserir microrganismos que degradam petróleo	São coletados microrganismos que temos degradadores de petróleo. Estes são inseridos no local onde o derramamento aconteceu para que degradem o óleo derramado.	Inserção de microrganismos com alta eficiência na degradação de petróleo	Dada a competição com os microrganismos nativos; ainda não se tem certeza sobre a eficiência do método.
	Bioestimulação	Inserir nutrientes e oxigênio para os microrganismos que degradam petróleo	São utilizados oxigênio e nutrientes como fósforo e nitrogênio para melhorar as condições para os microrganismos e fazer com que eles se multipliquem mais rápido, o que acaba aumentando a velocidade de degradação	Aumenta a velocidade de biodegradação. Degrada o óleo onde a coleta física é muito difícil. Já utilizado em grandes derramamentos.	Tem efeito limitado visto que é só um auxílio para a reprodução de microrganismos

Fonte: elaborado pelo autor

3. Comparação dos métodos

A partir dos dados apresentados durante este trabalho, elaborou-se o Quadro 7 em que são indicados quais métodos são recomendados para ser combinados e quais apresentam perigo ou tem a sua efetividade reduzida quando utilizados em conjunto. No referido Quadro a seguir verificam-se as possíveis combinações. Os campos marcados com X mostram que é possível a combinação entre o método no fim da linha acima e o método do fim da linha à esquerda.

Quadro 7 Combinação dos possíveis métodos de remediação

	Boom	Skimmers	Materiais adsorventes	Dispersantes	Agentes queimadores	Bioaugmentação	Bioestimulação
Boom		X	X	X	X	X	X
Skimmers	X		X	X		X	X
Materiais adsorventes	X	X					
Dispersantes	X	X				X	X
Agentes queimadores	X						
Bioaugmentação	X	X		X			X
Bioestimulação	X	X		X		X	

Fonte: elaborado pelo autor

Os métodos com mais combinações possíveis são os físicos e os químicos. Os físicos por se tratarem de métodos mais simples que buscam principalmente conter o espalhamento dos derramamentos e os químicos por diminuir o tamanho das manchas de óleo, o que leva a mecanismos de ação aos produtos aplicados tais como o aumento da superfície de contato para a biodegradação.

No Quadro 8 tem-se a compilação dos métodos cuja utilização em conjunto deve ser evitada, seja por causa da periculosidade resultante da combinação ou porque podem afetar a capacidade de remediação. Os campos marcados com X mostram as combinações que devem ser evitadas entre o método ao fim da linha à esquerda e o método ao fim da linha acima.

Quadro 8: Métodos em que a combinação deve ser evitada.

	<i>Boom</i>	<i>Skimmers</i>	Materiais adsorventes	Dispersantes	Agentes queimadores	Bioaumentação	Bioestimulação
Boom							
Skimmers				X	X		
Materiais adsorventes							
Dispersantes		X			X		
Agentes queimadores		X				X	X
Bioaumentação					X		
Bioestimulação					X		

Fonte: Elaborado pelo autor

A utilização de *skimmers* em conjunto com produtos inflamáveis podem levar a explosões e por isso não é recomendada. Por outro lado, os métodos térmicos e biológicos não são recomendados para utilização conjunta, pois ao entrar em combustão, o petróleo tem as suas propriedades alteradas, o que impacta na multiplicação dos microrganismos.

4. Conclusão

Derramamentos de óleo são um evento de contaminação química especialmente desafiador para remediar. Prever o destino e os efeitos do óleo derramado é complicado devido à composição química complexa e considerando-se que os derramamentos acontecem em locais diversos com volumetrias de óleo muito diferentes.

A escolha adequada da combinação de técnicas de limpeza é igualmente complexa e depende de uma série de fatores, incluindo tipo de óleo, local do derramamento, tamanho do derramamento, clima, regulamentos e legislação local.

Em suma, alguns métodos são mais propensos para ser utilizados em lugares longe de ocupações humanas como o método térmico. Já os dispersantes

são utilizados em situações extremas como mares agitados e em alta profundidade mas também são utilizados em situações menos adversas.

Os métodos físicos são utilizados como contenção para evitar o espalhamento para áreas maiores e para a coleta do óleo derramado enquanto a biorremediação acelera o processo de degradação do petróleo no mar que quase sempre acontece em algum nível, independentemente da ação humana.

Dado o cenário apresentado acima, é importante enfatizar a importância de se aumentar os investimentos na prevenção dos derramamentos. Além de ser muito custosa, a remediação sempre gera consequências para o meio ambiente e para as populações próximas aos derramamentos. Em alguns casos como o da Deepwater Horizon, as manchas de óleos chegaram a impactar o meio ambiente e a sociedade a centenas de quilômetros do local onde ocorreu.

Tendo isso em mente, é sabido que em algum nível sempre ocorrerão derramamentos de petróleo e conforme apresentado ao longo do trabalho, a maneira mais efetiva de sanar os problemas é utilizar uma combinação de métodos que atendam às necessidades daquela região.

Por isso, o mais importante é sempre prevenir os derramamentos, ter planos de ação pré-definidos e conhecer e utilizar uma combinação de métodos que atendam às necessidades específicas.

A definição de qual combinação vai ser utilizada precisa levar em conta o local, as condições climáticas, o tipo de óleo, legislação e associar isso à essência dos métodos de modo a otimizar a remediação do óleo derramado.

Trabalhos futuros

Para trabalhos futuros sugere-se explorar as combinações de métodos utilizados em grandes derramamentos e/ou em locais onde ocorrem constantes derramamentos tais como portos de navegação para que se tenha um melhor entendimento sobre a combinação de métodos e a sua efetividade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBAJO, M.O.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. **Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties.** J. Porous Mater., 10 (2003), pp. 159-170

ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. 2005. **Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills.** Marine Pollution Bulletin, 50: 1340-1346. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2005.04.043.

ARPEL, 2006. **ARPEL Environmental Guideline: A Guide to In-situ Burning of Oil Spills on Water, Shore and Land.** ARPEL Emergency Response Planning Working Group.
<http://www.cleancaribbean.org/userfiles/ARPEL%20Insitu%20Burning%20Guideline.pdf>

ATLAS, R. M.; CERNIGLIA, C. E. 1995. **Bioremediation of petroleum pollutants-diversity and environmental aspects of hydrocarbon biodegradation.** Bioscience, 45: 332-338. <http://www.jstor.org/stable/1312494>.

BRAGG, J. R.; PRINCE, R. C.; ATLAS, R. M. **Effectiveness of bioremediation for oiled intertidal shorelines,** Nature, 1994, 368, 413–418.

BUIST, I.; MCCOURT, J.; POTTER, S.; ROSS, S.; TRUDEL, K. 1999. **In situ burning.** Pure Applied Chemistry. 71: 43-65.
<http://www.iupac.org/publications/pac/pdf/1999/pd f/7101x0043.pdf>.

CHAPMAN, R. E. **Petroleum Geology.** 1.ed. Netherlands: Elsevier, 1983. v. 16. p. 73.

CHOI, H.; CLOUD, R. M. 1992. **Natural sorbents in oil spill cleanup.** Environ. Sci. Technol., 26: 772-776. DOI: 10.1021/es00028a016.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 269, 14 de setembro de 2000 Ministério do Meio Ambiente. 2000

CORNWALL, W. **Critics question plans to spray dispersant in future deep spills,** Science, 2015, 348, 27.

DALING, P.S.; STRØM, T. 1999. **Weathering of oils at sea: model/field data comparisons**. Spill Sci. Technol. Bulletin, 5: 63-74. DOI: 10.1016/S1353-2561(98)00051-6.

DAVE, D.; GHALY, A. E. 2011. **Remediation Technologies for Marine Oil Spills: A Critical Review and Comparative Analysis**. American Journal of Environmental Sciences 7.

DAVIDSON, W.; LEE, K.; COGSWELL, A. 2008. Oil Spill Response: **A Global Perspective**. NATO Science for Peace and Securities Series-C: Environmental Security. Springer: Netherlands, pp: 24. ISBN-13: 978-1402085642.

DAVIS, D.W.; GUIDRY, R.J. 1996. **Oil spills and the state responsibilities**, Basin Research Institute Bulletin, 6: 60-68. DOI: 10.1016/S1353- 2561(99)00081-X.

DESCHAMPS, G.; CARUEL, H.; BORREDON, M. E.; BONNIN, C.; VIGNOLES, C. 2003. Oil removal from water by sorption on hydrophobic cotton fibers-Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents. En. Scie. Technol., 37: 1013-1015. DOI: 10.1021/es020061s

FINGAS, M. F.; KYLE, D.A.; LAROUCHE, N.; FIELDHOUSE, B.; SERGY, G.; STOODLEY, G. 1995. **Effectiveness Testing of Oil Spill-treating Agents**. ASTM Special Technical Publication 1252, pp: 286-298.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. 2011. **Review of Solidifiers**. Oil Spill Sci. Technol., 713-733. DOI: 10.1016/B978-1-85617-943-0.10014-0.

FREIBERGER, A.; BYERS, J. M. 1971 **BURNING AGENTS FOR OIL SPILL CLEANUP**. International Oil Spill Conference Proceedings: June 1971, Vol. 1971, No. 1, pp. 245-251.

GPC, 2010. **Curtain Booms. Global Spill Control**. <http://www.globalspill.com/uploads/downloads/page75oil-containment-boomscurtain-booms.pdf>.

HAMMOUD, A.H. 2001. **Enhanced oil spill recovery rate using the weir skimmer**. <http://www.epa.gov/oem/docs/oil/fss/fss06/hammo ud.pdf>.

HOLAKOO, L. 2001. **On the capability of Rhamnolipids for oil spill control of surface water**. Unpublished dissertation in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in applied Science, Concordia University, Montreal, Canada.

HUSSEIN, M.; AMER, A.A.; SAWSAN, I. IB. 2009. **Oil spill sorption using carbonized pith bagasse**. Application of carbonized pith bagasse as loose fiber.

Global NEST J.,11: 440-448. Acessado em 05/07/2020 de http://www.gnest.org/journal/Vol11_no4/440-

ITOPF. 2010. Statistics. **The International Tanker Owners Pollution Federation**. Acessado em 05/07/2020 de <http://www.itopf.com/information-services/>

IVSHINA, I. B. et al COLOCAR OS OUTROS AUTORES. **Oil spill problems and sustainable response strategies through new technologies**. Environmental Science: Processes & Impacts, v. 17, n. 7, p. 1201–1219, 2015.

JARRE, W.; MARX, M.; WURM, R. 1979. **Polyurethanschaume mit hohem Olabsorptionsvermögen. Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, 78: 67-74. DOI: 10.1002/apmc.1979.050780104.

JENSEN, H.; MCCLIMANS, T. A.; JOHANNESSEN, B. O. 1995. **Evaluation of weir skimmers without testing, Eighteenth AMOP Technical Seminar Proceedings**, Edmonton, Alberta, Canada, pp: 689-704.

KARAKASI, O. K.; MOUTSATSOU, A. **Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up**. Fuel, Volume 89, Issue 12, 2010, Pages 3966-3970, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.029>.

LARSON, H., 2010. **Responding to oil spill disasters: The regulations that govern their response**. http://www.wiseintern.org/journal/2010/HattieLarson_Presentation.pdf.

LESSARD, R.R.; G. DEMARCO, 2000. **The significance of oil spill dispersants**. Spill Sci. Technol. Bulletin, 6: 59-68. DOI: 10.1016/S1353-2561(99)00061-4.

LUCAS, Z.; MACGREGOR, C. 2006. **Characterization and source of oil contamination on the beaches and seabird corpses**, Ilha Sable, Nova Scotia, 1996- 2005. Marine Pollution Bulletin, 52: 778. PMID: 16403538.

MULLIN, J. V.; M. A. CHAMP, 2003. **Introduction/Overview to In Situ Burning of Oil Spills**. Spill Scie. Technol. Bulletin, 8: 323-330. DOI: 10.1016/S1353-2561(03)00076-8.

NOMACK, M.; C. CLEVELAND, 2010. **Oil spill control technologies**. In: Encyclopedia of Earth. <http://www.eoearth.org/articles/view/158385/?topic=50366>.

NRC, 1989. **Using Oil Spill Dispersants on the Sea**. National Research Council, National Academy Press, Washington, DC. ISBN-13: 978-0-309- 09045-2

OPEN SOURCE SOFTWARE: NEW HORIZONS - 6th International IFIP WG 2.13 Conference on Open Source Systems, OSS 2010, Notre Dame, IN, USA, May 30 - June 2, 2010.

POTTER, S.; MORRISON, J., 2008. **World catalogue of oil spill response products** (9th Edn). S.L. Ross Environmental Research Ltd. Ottawa, Canada, pp:1-42.

PRENDERGAST, D.; GSCHWEND, PHILIP. **Assessing the performance and cost of oil spill remediation technologies**. Journal of Cleaner Production, Volume 78, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.054>.

ATLAS, R. M. **Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation**, Mar. Pollut. Bull., 1995, 31, 178–182.

SITTING, M. 1974. **Oil Spill Prevention and Removal Handbook**. Noyes Data Corporation: Park Ridge, IL, USA. pp: 18

SPEIGHT, G. S. 2014. **The chemistry and technology of Petroleum**. 3.ed. Boca Raton: CRC Press. p.3.

SUNDARAVADIVELU, D.; SUIDAN, T. M.; VENOSA, A. D.; ROSALES, PABLO I.; MORENO P. C.; CONMY, R. N. 2016. **Development of a testing protocol for oil solidifier effectiveness evaluation**. DOI 10.1007/s10098-016-1107-1

SWANNELL, R. P. J.; LEE, K.; MCDONAGH, M. 1996. **Field evaluations of marine oil spill bioremediation**. 60: 342-365. PMID: 8801437.

U.S. EPA. **Exposure Factors Handbook**, 2011 Edition (Final Report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-09/052F, 2011.

Vergetis, E. 2002. **Oil pollution in Greek seas and spill confrontation means-methods**, National Technical University of Athens, Grecia.

VENTIKOS, N. P.; VERGETIS, E.; PSARAFTIS, H. N.; TRIANTAFYLLOU, G. A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures. Journal of Hazardous Materials, v. 107, n. 1–2, p. 51–58, 2004.

VENOSA, A.D.; HAINES, J.R.; NISAMANEEPONG, W.; GOVIND, R.; PRADHAN, S.; SIDDIQUE, B. 1991. **Screening of commercial inocula for efficacy in stimulating oil biodegradation in closed laboratory system**. J. Haz. Mat., 28: 131-144. DOI: 10.1016/0304-3894(91)87012-Q

LINKS INTERNET

Figura 2, Fonte: <https://www.maris.com.tr/en/products/category/containment-boom/maris-fence-boom>

Acesso em: 12/09/2020 14:30

Figura 3, Fonte: <http://www.oilbooms.eu/oilbooms/types/curtain-boom/> Acesso em: 12/09/2020 14:30

Figura 4, Fonte:

<https://www.oilabsorbspill.com/productshow/Fireproofing-Boom/Oil-Spill-Fire-Resistant-Boom-JXYWGJ800H/81.htm> acesso em: 17/09/2020 14:40

Figura 5: Fonte: <https://www.elastec.com/products/oil-spill-skimmers/weir-oil-skimmers/> Acesso em: 12/09/2020 14:30

Figura 6: Fonte: <https://www.elastec.com/products/oil-spill-skimmers/drum-oil-skimmers/> acesso em: 15/09/2020 às 17:30

Figura 7: Fonte: <https://www.elastec.com/products/oil-spill-skimmers/suction-oil-skimmers/> acessado em 15/09/2020 às 14:38

Figura 8: Fonte:

<https://www.brasfaiber.com.br/filtragem-de-odores-saiba-a-importancia-do-filtro-de-carvao-ativado-na-industria/> Acessado em: 05/01/2022 às 23:10.

Figura 9 :

Fonte: <https://www.construcaolatinoamericana.com/noticias/cinza-vulcanica-como-aditivo/131588.articulo> e acessado em 12/08/2020 13:50

Figura 10: Fonte: <https://materiamundi.cc/materials/laminado-de-fibras-vegetais> Acessado em 14/09/2020.

Figura 11:

Fonte: <https://engineering.tamu.edu/news/2017/08/dispersants-improved-air-quality-for-responders-at-deepwater-horizon.html>.

Figura 13:

https://www.researchgate.net/figure/A-quick-overview-of-microbial-bioremediation-of-oil-spills-in-sewage-ter_fig4_343612034. Acessado em 27/12/2021 às 19:30.

Figura 14:

Fonte: <https://medcraveonline.com/JMEN/bioaugmentation-and-biostimulation-a-potential-strategy-for-environmental-remediation.html> Acessado em 27/12/2021 às 19:55.



COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO NO MAR

Murilo de Oliveira Ferreira

Orientadora: Patricia Helena Lara dos Santos Matai

Artigo Sumário referente à disciplina PMI3349 – Trabalho de Conclusão de Curso II

Este artigo foi preparado como requisito para completar o curso de Engenharia de Petróleo na Escola Politécnica da USP.

Template versão 2021v01.

Resumo

O uso em larga escala do petróleo na sociedade leva inevitavelmente à derramamentos de óleo que por sua vez levam em maior ou menor escala a problemas ambientais, econômicos e antropológicos.

Prever o destino e os efeitos do óleo derramado é uma tarefa formidável, complicada por sua composição química complexa e o potencial para volumes catastróficamente grandes de descarte. A escolha adequada da técnica de limpeza é igualmente complexa e depende de uma série de fatores, incluindo tipo de óleo, local do derramamento, tamanho do derramamento, clima e regulamentos e padrões locais (Prendergast, 2014).

Com isso, muitas técnicas de remediação foram desenvolvidas para tentar reduzir a frequência e a intensidade com que os desastres acontecem, e para fazer com que eles sejam menos agressivos ao meio ambiente e menos custosos.

Somente no ambiente marinho as técnicas para remediar os derramamentos podem ser divididas em 4 categorias, físicas, químicas, termais e biológicas. Como foi observado que os métodos não são tão eficientes quando atuam isoladamente, percebeu-se a necessidade da combinação dos mesmos.

Este estudo busca descrever as técnicas e montar uma análise comparativa mostrando quais métodos podem ser combinados e quais são ineficientes e/ou perigosos.

Abstract

The excessive use of oil in today's society inevitably leads to oil spills that lead to environmental, economic and anthropogenic problems in a very wide range.

Predicting the fate and effects of spilled oil is a formidable task, complicated by its complex chemical composition and the potential for catastrophically large volumes of disposal. The proper choice of remediation technique is equally complex and depends on a number of factors, including oil type, spill location, spill size, climate, local regulations and standards (Prendergast, 2014).

Many remediation techniques have been developed to try to reduce the frequency and intensity with which disasters happen, and to make them less harmful to the environment and less costly.

Only in the marine environment the techniques to remediate spills can be divided into 4 categories, physical, chemical, thermal and biological. As it was observed that the methods are not as efficient when they work in isolation, the need for their combination was perceived.

This study seeks to describe the techniques and set up a comparative analysis showing which methods can be combined and which are inefficient and/or dangerous.

1. Introdução

O petróleo compreende um dos recursos mais importantes no contexto energético e de insumos para a humanidade. Sendo uma mistura de hidrocarbonetos que precisa ser explorada, costumeiramente, a partir de formações rochosas, alocadas na terra ou em profundidades além da lâmina d'água, intervenções humanas e o uso de tecnologias são requeridos para se encontrar reservas viáveis e para efetuar a extração, armazenamento, transporte e processamento dos hidrocarbonetos encontrados, a fim de propiciar recursos em condições de uso pela indústria e pelo consumidor final (SPEIGHT, 2014).

Como em qualquer empreendimento, a indústria petrolífera precisa lidar com riscos, dentre os quais, suscitam-se os de contexto ambiental, pelo fato de implicar a instalação de infraestrutura em locais sem prévio contato antropogênico e por extrair um recurso que naturalmente não se encontrava exposto ou tendendo a se expor (CHAPMAN, 1983) .

A poluição marinha por óleo resulta do vazamento em terra, acidentes de embarcações e oleodutos, petróleo offshore, operações de exploração e produção, atividades ligadas ao transporte e descargas ilegais de água (Lucas e Macgregor, 2006). Aproximadamente 5,71 milhões de toneladas do derramamento de óleo aconteceram devido a incidentes com navios-tanque no período de 1970-2010 (ITOPF, 2010).

Derramamentos de óleo no mar afetam a vida marinha, o turismo e as atividades de lazer. Mudanças significativas das propriedades físicas e químicas do óleo ocorrem após o derramamento (Annunciado et al., 2005). Após o derramamento de óleo é formada uma camada lisa após passar por vários processos de intemperismo, incluindo espalhamento, evaporação, dissolução, fotólise, biodegradação e formação de emulsões água-óleo que causam mudanças significativas na viscosidade e densidade do óleo e tensão interfacial (Daling e Strom, 1999). Inúmeros produtos oxigenados, como aromáticos, ácidos alifáticos, benzóicos e naftanóicos, álcoois, resultado de fenóis e cetonas alifáticas devido à fotólise de óleo (Hussein et al., 2009).

Várias técnicas são desenvolvidas regularmente para remediar o derramamento de óleo, podendo ser classificadas em recuperação mecânica, uso de dispersantes e solidificantes, queima e biorremediação.

Davis e Guidry (1996) estimaram que o custo médio de limpeza de um derramamento de petróleo bruto seria de US \$2730 por barril.

A seleção da técnica mais eficaz depende do tipo e quantidade de derramamento de óleo, condições climáticas e ambiente circundante (Choi e Cloud, 1992; Fingas et al., 1995; Buist et al., 1999; Lessard e Demarco, 2000; Holakoo, 2001). Se torna necessário entender a quantidade e as características do óleo derramamento, idade do óleo, condições climáticas, ambiente, comportamento dos oceanos e impacto na vida marinha para selecionar a melhor técnica de limpeza de derramamento de óleo.

Praticamente, todos os métodos de resposta a derramamentos de óleo têm impacto ambiental, uma seleção do método de remediação inerentemente requer algum tipo de troca entre os efeitos do derramamento de óleo versus o lado dos efeitos da limpeza. Neste estudo, algumas das técnicas comumente usadas para a limpeza de derramamentos de óleo são discutidas e uma análise comparativa é realizada.

As técnicas de remediação física são comumente usados para evitar a dispersão do derramamentos de óleo em água sem alterar suas características físicas e químicas, uma variedade de barreiras são utilizadas nas técnicas físicas e elas são classificadas em a) booms b) skimmers e c) materiais adsorventes (Fingas 2011; Vergetis, 2002).

Os métodos de remediação química são amplamente utilizados em conjuntos com os métodos físicos pois eles têm a capacidade de alterar as propriedades físicas e químicas do óleo (Vergetis, 2002), o que permite acelerar o processo de remediação do derramamento. Os produtos químicos utilizados para controlar os derramamentos são classificados em a) dispersantes e b) solidificadores.

A remediação térmica é uma forma simples e rápida de remediação que pode prosseguir com uma estrutura minimamente especializada como uso conjunto de fire resistant booms e um agente queimador, o processo envolve basicamente a combustão do óleo derramado e costuma ter uma alta taxa de remoção. Para sustentar a combustão do óleo e fornecer oxigênio para o fogo são utilizados a) agente queimadores (produtos inflamáveis) e b) agentes de absorção (Fingas et al., 1979) Os maiores problemas associados à esse método são o risco de causar queimadas secundárias no entorno do derramamento, geração de grande quantidade de gases poluentes e danos a vegetação e vida aquática.

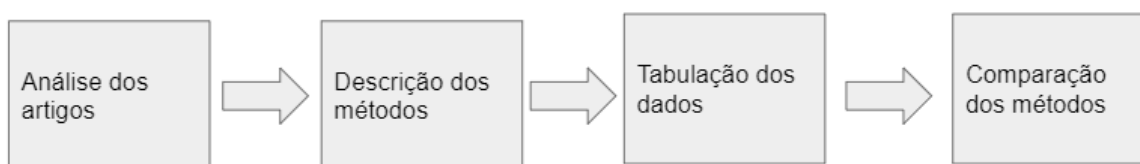
A última classificação dos métodos, é a biorremediação, ela consiste em um processo natural onde microorganismos degradam e metabolizam substâncias químicas transformando as em biomassa celular e subprodutos como dióxido de carbono, água e calor (Atlas e Cerniglia, 1995), os procedimentos utilizados neste método visam acelerar esse processo de atenuação natural. Os meios encontrados para

acelerar esse processo são classificados em bioaugmentação e bioestimulação. O primeiro consiste na inoculação de água contaminada com micro-organismos degradadores de hidrocarbonetos e o segundo na adição de fertilizantes ou dispersantes para aumentar a concentração de micro-organismos degradadores (Venosa et al., 1991; Atlas, 1995; Swannell et al., 1996). As principais restrições destes métodos são os longos períodos para o tratamento, dificuldade em manter uma alta concentração de micro-organismos, a dependência de fatores ambientais, não biodegradarem todos os hidrocarbonetos de petróleo e a heterogeneidade do derramamento de óleo marinho dificulta a avaliação da eficiência da biorremediação (Swannell et al., 1996).

2. Metodologia

Este trabalho foi desenvolvido através da análise de artigos científicos que foram utilizados para definir e explicar os métodos de remediação. A seleção dos trabalhos foi feita através de pesquisa na plataforma Scopus, onde as palavras chave utilizadas foram oil; spill; remediation; comparative e analysis, após isso foram feitas pesquisas individuais para cada método procurando complementar as definições.

Uma vez selecionados, os trabalhos foram analisados e os métodos foram descritos, após serem descritos os dados apresentados foram tabulados para que fosse feito uma análise de combinação entre eles, a Figura 1 mostra o esquema para o desenvolvimento do trabalho



Fonte: Desenvolvido pelo autor

Figura 1: Etapas desenvolvidas para a conclusão do trabalho

3. Revisão bibliográfica

3.1. Métodos físicos

Os métodos físicos são amplamente utilizados na remediação de derramamentos de óleo, geralmente são utilizados como barreiras para evitar que o óleo se espalhe por uma região ainda maior e viabilizar a utilização de outros métodos, também pode apresentar outras funções como a coleta do

óleo e tem como premissa essencial não alterar as propriedades químicas do óleo. A tabela 1 mostra as principais vantagens e desvantagens dos métodos físicos.

Método	Tipo	Principal função	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Físicos	Boom	Evitar o espalhamento do derramamento	Estrutura flutuante que compõem uma barreira que impede o movimento do óleo.	Estruturas simples que podem ser utilizadas em uma grande gama de situações	Lugares com correntezas fortes e ventos fortes podem impactar a eficiência do método
	Skimmers	Coletar o óleo derramado em uma área por sucção ou raspagem	Tem como função coletar o óleo derramado por gravidade, bomba fazendo sucção ou utilizando materiais oleofilicos	Possuem alta taxa de coleta do óleo em ambientes com águas calmas	Costumam travar e entupir por causa de dejetos flutuantes
	Materiais adsorventes	Conversão da fase do óleo de líquido para semi-sólido para facilitar a coleta e degradação	Materiais que tem capacidade de adsorver o óleo	Grande variedade de materiais que podem ser utilizados. Tem alta capacidade de adsorção	Muitos são de materiais granulosos que dificultam a coleta após a adsorção.

3.2. Métodos químicos

Os dispersantes químicos estão se tornando cada vez mais aceitos como o melhor método de resposta em algumas circunstâncias, como condições climáticas adversas ou águas profundas. Muitas vezes, é uma opção melhor dispersar o petróleo no mar, ou mesmo perto da costa, em vez de permitir que contamine recursos sensíveis importantes. A tabela 2 mostra as principais vantagens e desvantagens dos métodos químicos.

Método	Principais tipos	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Químicos	Dispersantes	A classe dos dispersantes consiste em surfactantes dissolvidos em um ou mais solventes. estão se tornando cada vez mais aceitos como o melhor método de resposta em algumas circunstâncias, como condições climáticas adversas ou águas profundas.	Quebra a mancha de óleo em gotas menores. Diminui o impacto nas áreas mais próximas a grandes derramamentos. Pode ser utilizada em situações que outros métodos não funcionam, como mares com ventos forte e ondas altas e grandes profundidades	Os dispersantes vem diminuindo muito o seu impacto ambiental, mas ainda são produtos que podem ser tóxicos ao meio ambiente. Precisa de insumos químicos a disposição para poder ser utilizado em um curto espaço de tempo.

Tabela 2: Descrição dos métodos químicos

3.3. Métodos térmicos

Queimada in situ é um método rápido e simples de remediação que pode ser realizado com equipamentos minimamente especializados (fire resistant bomm e agentes queimadores) com altas taxas de remoção (Dave and Ghaly, 2011).

Esse método de remediação é efetivo em áreas com ventos calmos e derramamentos de óleos leves ou produtos refinados leves que queimam rápido sem causar danos à vida marinha. Todavia os resíduos gerados podem afundar e contaminar recursos hidráulicos subterrâneos. Esses resíduos podem ser retirados com auxílios de métodos físicos (Dave et Ghaly, 2011; Davidson et al., 2008).

A tabela 3 mostra as principais vantagens e desvantagens do método térmico.

Método	Principais tipos	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Térmico	Agentes queimadores	Podem ser mencionados três principais grupos, os agentes de absorção que ajudam no fornecimento de oxigênio para queima, os agentes queimadores que fornecem calor para começar a queima e derivados leves de petróleo que ajudam a queima por serem muito voláteis.	Barato, efetivo e rápido. É o método de remediação mais antigo, e pode ser muito efetivo em lugares de difícil acesso onde outros métodos não são tão aplicáveis e não tem centros populacionais.	Geração de muitos gases que podem afetar a sociedade, geração de gases do efeito estufa além de poder causar danos à biota marinha e terrestre. Visto que o fogo pode se alastrar

Tabela 3: Descrição, vantagens e desvantagens do métodos térmico

3.4. Biorremediação

Microorganismos de ocorrência natural, são amplamente distribuídos em ambientes marinhos e têm uma enorme capacidade de decompor hidrocarbonetos de petróleo (Atlas, 95).

Muitas espécies diferentes de microorganismos desenvolveram a capacidade de catabolizar hidrocarbonetos de petróleo, que eles usam como fontes de carbono e energia para fazer novas células microbianas. A tabela 4 descreve os principais tipos de biorremediação.

Método	Principais tipos	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Biorremediação	Bioaugmentação	São coletados microorganismos que temos conhecimento de que degradam o petróleo e inserimos esses microorganismos no local onde o derramamento aconteceu para que eles degradem o óleo derramado.	Inserção de microorganismos com alta eficiência na degradação de petróleo	Dada a competição com os microorganismos nativos, ainda não se tem certeza sobre a eficiência do método.
	Bioestimulação	São utilizados oxigênio e nutrientes como fósforo e nitrogênio para melhorar as condições para os microorganismos e fazer com que eles se multipliquem mais rápido, o que acaba aumentando a velocidade de degradação	Aumenta a velocidade de biodegradação. Degrada o óleo onde a coleta física é muito difícil. Já utilizado em grandes derramamentos.	Tem efeito limitado visto que é só um auxílio para a reprodução de microorganismos

Tabela 4: Descrição dos métodos de biorremediação

4. Resultados

A partir dos dados apresentados durante este trabalho, foi criada uma tabela indicando quais métodos são recomendados para serem combinados, e quais apresentam perigo ou tem sua efetividade reduzida ao serem utilizados em conjunto.

4.1. Combinação de métodos

As combinações mostradas na tabela 5 são válidas mas é importante ressaltar que as situações em que elas podem ser de fato combinadas dependem muito de fatores externos como o clima, vento, marés e correnteza.

	Boom	Skimmers	Materiais adsorventes	Dispersantes	Agentes queimadores	Bioaugmentação	Bioestimulação
Boom		X	X	X	X	X	X
Skimmers	X		X	X		X	X
Materiais adsorventes	X	X					
Dispersantes	X	X				X	X
Agentes queimadores	X						
Bioaugmentação	X	X		X			X
Bioestimulação	X	X		X		X	

Tabela 5: Combinações possíveis entre os métodos de remediação

4.2. Métodos para evitar a combinação

Assim como existem métodos em que a combinação aumenta a eficiência na remediação do derramamento, existem métodos que ao serem combinados podem diminuir a eficiência ou serem perigosos para as pessoas ao redor, chegando ao ponto de causar explosões. A tabela 6 mostra as combinações a serem evitadas por causa dos motivos citados acima.

	Boom	Skimmers	Materiais adsorventes	Dispersantes	Agentes queimadores	Bioaugmentação	Bioestimulação
Boom							
Skimmers					X		
Materiais adsorventes							
Dispersantes					X		
Agentes queimadores				X		X	X
Bioaugmentação					X		
Bioestimulação					X		

Tabela 6: Combinações a serem evitadas

5. Conclusão

Derramamentos de óleo são um evento de contaminação química especialmente desafiador para remediar. Prever o destino e os efeitos do óleo derramado é uma tarefa formidável, complicada por sua composição química complexa e o potencial para volumes catastróficamente grandes de descarte. A escolha adequada da técnica de limpeza é igualmente complexa e depende de uma série de fatores, incluindo tipo de óleo, local do derramamento, tamanho do derramamento, clima e regulamentos e padrões locais.

Dado o cenário apresentado acima, é importante enfatizar a importância de aumentar os investimentos na prevenção dos derramamentos, não derramar é sempre mais efetivo do que limpar um derramamento. Todavia sabemos que em algum nível sempre teremos derramamentos de petróleo e conforme apresentado ao longo do trabalho, a maneira mais efetiva de limpar um derramamento é utilizando uma combinação de métodos que atendam as necessidades daquela região.

Em suma, alguns métodos são mais propensos para serem utilizados em lugares longe de ocupações humanas como o método térmico, outros são utilizados em situações extremas como mares agitados e em alta profundidade mas também são utilizados em situações mais “normais” como os dispersantes e outros estão acontecendo quase sempre acontecendo em algum nível, independentemente do nosso incentivo como a biodegradação.

Por isso, o mais importante é sempre prevenir os derramamentos, ter planos de ação pré-definidos e utilizar uma combinação de métodos que atendam a necessidade.

6. Referências

- DAVE, D.; Ghaly, A.E. Remediation Technologies for Marine Oil Spills: A Critical Review and Comparative Analysis. *American Journal of Environmental Sciences* 7.
- Fingas, M. and B. Fieldhouse, 2011. Review of Solidifiers. *Oil Spill Sci. Technol.*, 713-733. DOI: 10.1016/B978-1-85617-943-0.10014-0.
- ITOPF. 2010. Statistics. The International Tanker Owners Pollution Federation. Acessado em 05/07/2020 de <http://www.itopf.com/information-services/>
- J. R. Bragg, R. C. Prince and R. M. Atlas, Effectiveness of bioremediation for oiled intertidal shorelines, *Nature*, 1994, 368, 413–418.
- W. Cornwall, Critics question plans to spray dispersant in future deep spills, *Science*, 2015, 348, 27.