



# Métodos para tratamento de rejeitos NORM da indústria de óleo e gás

G. Alcântara<sup>1</sup> and V. Cuccia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*gabrielpadua@ufmg.br, <sup>1</sup>vc@cdtn.br;*  
*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Ave Presidente Antonio Carlos, 6627-BH - MG*

## 1. Introdução

A mais importante matéria-prima e fonte de energia do mundo atual é o petróleo. Ainda que diversos avanços tecnológicos tenham sido alcançados para a sua substituição, sabe-se que sua importância continuará por muitos anos. Estima-se que em 2030, 32% da demanda de energia será atendida a partir de combustíveis fósseis, enquanto que a energia de fontes renováveis será de 4% a 5% [1].

Para seu uso, o petróleo tem de passar por diversos tratamentos. Esses processos acabam por gerar grande volume de rejeitos, sendo que esses devem ter tratamento e descarte adequados. Um tipo específico desses rejeitos são os rejeitos NORM (Naturally Occurring Radioactive Material). Esse tipo de rejeito é um material radioativo de ocorrência natural, que pode ter sido aumentado tecnologicamente ou não. É produzido durante diferentes processos e só é considerado um rejeito NORM de acordo com a lei ou por decisão do órgão regulador [2]. O NORM inclui, potencialmente, todos os elementos radioativos encontrados no ambiente. Elementos radioativos de longa vida, como urânio, tório e potássio, e qualquer um de seus produtos de decaimento, como rádio e radônio, são exemplos de NORM [3].

O gerenciamento do volume de rejeito NORM produzido durante a extração de petróleo e gás natural exige tratamento e disposição final adequados para evitar contaminação e risco às pessoas e ao meio ambiente. Dentre as opções para disposição final, a reinjeção em poços, em geral, não exige tratamento prévio do rejeito, ao contrário das demais alternativas. Para estas, existem diversas tecnologias de tratamento prévio disponíveis e outras em desenvolvimento. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre as técnicas mais comuns e mais atuais para tratamento deste tipo de rejeito, prévio à disposição final.

## 2. Metodologia

A metodologia utilizada no presente trabalho foi revisão bibliográfica e pesquisa de opções comerciais.

## 3. Resultados e Discussão

As técnicas levantadas para tratamento de rejeito NORM, previamente à disposição final, são a incineração, destilação a vácuo, tratamento térmico por plasma e pirólise, além de pesquisas sobre tratamentos como a oxidação e degradação fotocatalítica.

A grande maioria dessas técnicas tem como objetivo tornar o NORM mais adequado ao armazenamento e critérios de aceitação na disposição. Esses rejeitos radioativos provenientes da indústria de petróleo e gás

natural estão, em sua maioria, no estado líquido ou na forma de lama, necessitando de solidificação. Além disso, diversos compostos orgânicos estão presentes na composição, sendo desejável sua degradação, visto que são mais instáveis e apresentam maior risco.

Uma das técnicas mais usadas para o tratamento de rejeitos NORM é a **incineração**. Nesta técnica, são usadas temperaturas de até 1000 °C. Um forno, normalmente rotativo, garante uma melhor transferência de calor, levando, assim, a uma maior eficiência do processo. No forno, é necessário que se garanta uma alimentação adequada de ar e combustível, visto que a combustão incompleta gera perda de eficiência, além de deixar uma alta radioatividade residual e um maior volume de rejeito. O rejeito a ser incinerado pode, ou não, passar por um pré-processamento a fim de diminuir o tamanho dos grãos e garantir melhor incineração [4]. Deve-se atentar aos tipos de rejeitos que podem ser incinerados. Estes não podem ser não-combustíveis, com alto calor específico, plásticos, metais ou explosivos. O uso para incinerar rejeitos orgânicos é o mais empregado, visto que os torna estáveis e inertes [4].

Após a incineração, têm-se dois tipos diferentes de rejeitos: os sólidos e os gasosos. Cada um deles é encaminhado para um diferente destino, para serem processados ou armazenados. O sólido é resfriado com água, de modo que se torne formado por pequenos grãos. Já os gasosos são encaminhados para um segundo reator, de modo a garantir que sofram combustão completa [5].

A incineração tem como maiores vantagens a grande redução no volume dos rejeitos, permitindo um processo contínuo, além de ser adequada a uma variada gama de composições. Já entre as desvantagens, tem-se o fato de que rejeitos de um mesmo processo podem ter variadas composições, o que leva a uma necessidade de conhecer essa composição e, a depender, exigir processamento ou separação de alguns compostos, como de metais. Além disso, o processo pode ser caro caso o volume de rejeitos seja baixo [4].

A **destilação a vácuo** acontece em diversas etapas e tem sido oferecida comercialmente. A primeira etapa da operação é a alimentação de rejeitos da chamada câmara a vácuo. Nesse equipamento, o objetivo é aquecer o rejeito, liberando, assim, os gases presentes. Para isso, utiliza-se um ambiente a vácuo para favorecer a condensação de compostos. A câmara a vácuo atinge temperaturas de até 450 °C. Para o aquecimento, utilizam-se óleos previamente aquecidos que circulam por todo o equipamento [5].

A segunda etapa ocorre na chamada unidade de condensação. Após o aquecimento dos rejeitos, os gases são filtrados a fim de se remover partículas indesejadas, como poeira. Com os gases já filtrados, estes são levados a trocadores de calor, cujo objetivo é retirar água, óleo e mercúrio, se este estiver presente. Para isso, na parte inferior do trocador de calor, têm-se sistemas que separam estes líquidos condensados [5].

A terceira etapa é a unidade de descarga. Nela, os rejeitos previamente tratados na câmara a vácuo são encaminhados para uma unidade de resfriamento. Caso seja necessário, após o resfriamento, pode-se umidificar ou triturar o rejeito.

Por fim, tem-se a etapa de tratamento dos gases. Nessa etapa, os gases remanescentes da unidade de condensação, através de um poderoso vácuo, onde é limpo e filtrado por um sistema contendo carvão ativado, em seguida, é liberado na atmosfera. Devido ao vácuo e ao sistema de filtração, a quantidade de poluentes gerados é mínima [5].

A **tecnologia de plasma** também vem sendo aplicada no processamento de rejeitos. Para isso, desenvolveram-se as chamadas tochas de plasma, que tem como objetivo converter energia elétrica em energia térmica. Com descargas elétricas, o plasma resulta da interação entre o gás e o arco elétrico formado. À escolha do tipo de tocha de plasma térmico é essencial para o sucesso do processo. Deve-se levar em conta, além do tipo de fonte de energia, a entalpia e temperatura do jato de plasma, escolher materiais apropriados e implantar sistema de estabilização e controle do comprimento do arco elétrico [6].

O plasma pode ser utilizado no processamento de diversos resíduos, incluindo os rejeitos radioativos, podendo ser aplicado diretamente nos rejeitos, nas cinzas ou nos gases resultantes da incineração.

Quando se compara esse processo com a incineração clássica, vê-se que a principal diferença é quanto à quantidade de O<sub>2</sub> adicionada e temperatura do processo. Na incineração, tem-se um excesso de ar, enquanto na gaseificação a plasma, a quantidade de O<sub>2</sub> é limitada. Isso ocorre porque a incineração tem como objetivo maximizar a produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ou seja, garantir a combustão completa. Já no tratamento térmico a plasma, deve-se maximizar a produção de CO e H<sub>2</sub>. Além disso, o ambiente do incinerador é oxidante, enquanto no reator a plasma é redutor [6].

As temperaturas também diferem. Na incineração, elas estão por volta de 800 °C, abaixo do ponto de fusão das cinzas. Logo, materiais inorgânicos formam cinzas, promovendo excesso de fluxo de partículas para a

linha de exaustão de gases. Já a temperatura dos processos térmicos do plasma pode ser assumir valores acima de 1500°C, o que é acima do ponto de fusão de cinzas, convertendo os materiais inorgânicos contidos no rejeito em escória vitrificada [6]. De maneira geral, pode-se dizer que essa técnica possui como principais vantagens: altas temperaturas, o que causa uma rápida e completa pirólise de substâncias orgânicas, além de causar a fusão e vitrificação de compostos inorgânicos; há a possibilidade de reatores menores devido à alta densidade de energia; grande opção e gases a serem usados para a geração do plasma faz com que a tecnologia seja flexível e facilita o controle sobre os fatores físico-químicos; devido à alta densidade de energia e as diminutas instalações, o tempo de partida e parada são reduzidos [6].

Novas tecnologias vêm sendo estudadas a fim de se obter processos mais eficientes para rejeitos de difícil incineração, como orgânicos halogenados e ésteres fosfatos. Uma delas é a **pirólise** [7]. Esta tecnologia de reforma de vapor para tratamento de rejeitos nucleares para estabilizar rejeitos líquidos que contêm altas concentrações de sais inorgânicos e compostos orgânicos está comercialmente disponível [8]. Nessa técnica, os rejeitos líquidos são aquecidos com vapor superaquecido e pó de aluminossilicato de sódio a 700 °C a 750 °C. Assim, os componentes inorgânicos contidos nos rejeitos e produzidos pela pirólise de compostos orgânicos são estabilizados em aluminossilicato de sódio. Os componentes orgânicos remanescentes após a pirólise são convertidos em hidrogênio, monóxido de carbono e metano pela reação de reforma a vapor e, em seguida, são convertidos em dióxido de carbono e água.

Um método promissor é o desenvolvido pela Agência de Energia Atômica do Japão (JAEA), em que um sistema de pirólise assistido por vapor é usado para redução de volume de rejeitos orgânicos radioativos cujo volume é difícil de reduzir por incineração. O sistema inclui um processo de descontaminação, destruição de compostos orgânicos e um processo de tratamento de gás residual [8].

Das diversas técnicas apresentadas, a maioria vem sendo estudada continuamente para a solução de problemas e desvantagens nos processos. Por exemplo, um problema é o fato da fração orgânica residual de rejeitos de incrustação poder formar uma camada protetora em torno das partículas, que por sua vez limita o contato entre a solução e o sólido. Uma opção é a remoção do óleo coagulado, que torna o método de tratamento mais eficaz e mais fácil. Para isto, o método Fenton foi escolhido, devido a sua capacidade de destruir uma grande variedade de compostos orgânicos em rejeitos sólidos na temperatura ambiente. Com essa técnica, conseguiu-se atingir grandes níveis de degradação de compostos orgânicos a um baixo custo e em curto espaço de tempo [9].

Outros autores apresentam técnicas que envolvem processos de oxidação avançados, em inglês Advanced oxidation processes (AOP), que são caracterizados pela geração de um radical hidroxila e podem potencialmente destruir uma ampla gama de moléculas orgânicas [10]. Entre as técnicas de AOP, a degradação fotocatalítica heterogênea tem mostrado resultados promissores, visto que tem grande potencial para mineralização de efluentes orgânicos, e o catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) é não tóxico, de baixo custo e altamente disponível [10].

Existem, também, pesquisas sobre tratamento de solo contaminado por NORM de campos de petróleo. Uma das opções estudadas foi separar fisicamente as partículas que contêm rádio, enquanto uma alternativa seria separar quimicamente o rádio do solo em soluções de diferentes compostos, como de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{KOH}$ . Os autores verificaram que o rádio tem maior concentração em partículas mais finas, e, portanto, estas podem ser separadas por peneiramento, reduzindo o volume do solo contaminado [1]. Além disso, usando algumas soluções de extração seletiva para saber a natureza das formas químicas do rádio associadas ao solo, descobriu-se que o Ra está preso dentro da rede cristalina de  $\text{CaSO}_4$ , em sua forma insolúvel [1].

#### 4. Conclusão

Avanços nas legislações quanto a processos sustentáveis, além da prevenção a riscos à saúde humana e ao meio ambiente, farão com que a gestão consciente de rejeitos seja cada vez mais necessária. Nesse sentido, investimentos em tecnologias para o tratamento de NORM são imprescindíveis. Técnicas recentes mostram-se vantajosas, como a destilação a vácuo, que permite menor consumo de energia e um sistema livre de emissão de poeira. A tecnologia de tratamento térmico a plasma é também promissora, que permite plantas menores e grande opção de gases a serem usados, o que faz com que a tecnologia seja mais flexível; e a pirólise já está em aplicação em algumas indústrias, o que mostra seu potencial e visibilidade econômica.

## Referências

- [1] W.M. Abdellah, M.S. Al-Masri. “Treatment of NORM contaminated soil from the oilfields”. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 129, p. 63–67. (2014).
- [2] INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA (IRD): NORM Guia Prático. Rio de Janeiro, 1ª Edição, 236 p (2016).
- [3] “Naturally-Occurring Radioactive Materials (NORM)”, <https://www.world-nuclear.org/information-library/safety-and-security/radiation-and-health/naturally-occurring-radioactive-materials-norm.aspx> (2021).
- [4] IAEA. *Application of Thermal Technologies for processing of radioactive waste. International Atomic Energy Agency (IAEA)*, p. 1–90 (2006).
- [5] “VACUDRY working principles.” <https://www.econindustries.com/technology/vacudry/vacudry-working-principles>. ((2021).
- [6] E.S.P. Prado. *Tecnologia de plasma para redução volumétrica de rejeitos radioativos*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo (2020).
- [7] D. Corbridge, *PHOSPHORUS 2000 Chemistry, Biochemistry & Technology*, Elsevier, Amsterdam, 995–997 (2000).
- [8] T. Sasaki et al. “Steam-assisted pyrolysis system for decontamination and volume reduction of radioactive organic waste”. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 46, n. 3, p. 232–238 (2009).
- [9] J. Al Abdullah et al. “An innovative procedure for NORM scales treatment and radionuclides separation”. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 125, n. April, p. 139–143 (2017).
- [10] B. H. Diya’Uddeem; W. M. A. W. Daud; A. R. A. Aziz. “Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review.” *Process Safety and Environmental Protection*, v. 89, n. 2, p. 95–105 (2011).
- [11] F. S. Miranda, *Estudo do pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar utilizando plasma em líquidos*. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Vale do Paraíba (2013).