



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE GESTÃO AMBIENTAL E TRATAMENTO  
DE RESÍDUOS - LABGER



**Atenuação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e Óleo  
Presentes em Borra de Petróleo Usando Aglomerante à Base  
de Cimento e Argila Organofílica**

**Adna de Alcântara e Souza Bandeira**

Campina Grande - Paraíba  
Novembro de 2010



**Adna de Alcântara e Souza Bandeira**

**Atenuação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e Óleo  
Presentes em Borra de Petróleo Usando Aglomerantes à Base  
de Cimento e Argila Organofílica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito exigido para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

**Orientadores:** *Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito*

*Prof. Dr. Romildo Pereira Brito*

Campina Grande - Paraíba

Novembro de 2010



**DIGITALIZAÇÃO:**  
**SISTEMOTECA - UFCG**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG**

- B214a      Bandeira, Adna de Alcântara e Souza  
              Atenuação de hidrocarbonetos totais de petróleo e óleo presentes em  
              borra de petróleo usando aglomerantes à base de cimento e argila  
              organofílica / Adna de Alcântara e Souza. — Campina Grande, 2010.  
              86 f.: il. col.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade  
              Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
              Orientadores: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito, Prof. Dr. Romildo  
              Pereira Brito.  
              Referências.
1. Borra de Petróleo.    2. Estabilização.    3. Solidificação.    4.  
              Hidrocarboneto Total de Petróleo.    4. Argila Organofílica I. Título.

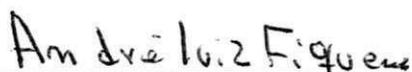
CDU 665.6:62-665.9(043)

Adna de Alcântara e Souza Bandeira

**Atenuação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e Óleo  
Presentes em Borra de Petróleo Usando Aglomerantes à Base  
de Cimento e Argila Organofílica**

Dissertação apresentada em 30 de novembro de 2010

**BANCA EXAMINADORA**



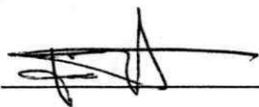
**Dr. André Luiz Fiquene de Brito**

Orientador (UFCG)



**Dr. Romildo Pereira Brito**

Orientador (UFCG)



**Dr. José Jailson Nicácio Alves**

Examinador Interno (UFCG)



**Dr<sup>a</sup>. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro**

Examinadora Externa (UFCG)

Campina Grande – Paraíba

Novembro de 2010

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por seu Amor Incondicional por mim.

À minha mãe, Ana Maria, pelo incentivo e apoio e ao meu pai, Adolfo, que do céu intercede por mim.

A Sérgio Teixeira, pelo carinho, apoio, compreensão e a paciência de me esperar.

Ao Professor Dr. André Luiz Fiquene de Brito, pela dedicação e paciência que teve comigo na orientação deste trabalho e ao Professor Dr. Romildo Pereira Brito, pela parceria e confiança.

À Kátya Dias e Aline Cadígena, que me incentivaram a dar o primeiro passo rumo à realização desse sonho.

A todos os colegas do LABGER: Amanda Ramos, Clarice Rocha, Welisson Andrade, Joelma Dias e Janaína de Oliveira, pelo companheirismo e ajuda mútua.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química PPGEQ da Universidade Federal de Campina Grande, na pessoa de seus coordenadores Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos e Dr. Romildo Brito, pela acolhida.

Ao Professor Dr. José Jailson Nicácio Alves e à Professora Dr<sup>a</sup>. Veruschka Escarião Dessoles Monteiro, por gentilmente contribuírem com suas sugestões, arguições e incentivos.

À Professora Dr<sup>a</sup> Ana Cristina Muniz pelas valiosas contribuições ao longo da realização deste trabalho.

À Professora Dr<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela amizade e colaboração.

A secretária Maricé Pereira, pelo convívio e amizade.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS  
LISTA DE TABELAS  
LISTA DE QUADROS  
ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS  
ÍNDICE DE SÍMBOLOS  
RESUMO  
ABSTRACT

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 PROBLEMÁTICA DA PESQUISA .....	13
1.2 JUSTIFICATIVA E LIMITES DE PESQUISA .....	14
1.3 OBJETIVOS .....	17
1.3.1 Objetivo Geral .....	17
1.3.2 Objetivos Específicos .....	17
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	18
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS E MEIO AMBIENTE .....	18
2.2 PETRÓLEO .....	20
2.3 RESÍDUOS DO SETOR DE PETRÓLEO .....	21
2.4 USO DE AGLOMERANTES: ARGILAS E CIMENTO PORTLAND .....	27
2.4.1 Argilas .....	27
2.4.2 Cimento Portland .....	29
2.5 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS .....	32
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	38
<b>3. MATERIAIS E MÉTODO</b> .....	38
3.1 INFRAESTRUTURA .....	38
3.2 MATERIAIS .....	38
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	39
3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	41
3.5 AMOSTRAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS .....	42
3.6 ANÁLISE DE INTEGRIDADE E DURABILIDADE E IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES .....	43
3.6.1 Integridade e Durabilidade .....	43
3.6.2 Sólidos .....	46
3.6.3. Imobilização dos Contaminantes .....	47
3.7 DETERMINAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NA BORRA OLEOSA .....	48
3.7.1 Determinação de Óleos e Graxas em Base Seca .....	48
3.7.2. Determinação de Óleos e Graxas a partir do Extrato Lixiviado .....	50
3.8 HIDROCARBONETO TOTAL DE PETRÓLEO GRAVIMÉTRICO .....	51
3.9 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO .....	51

3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS .....	52
3.11 MODELO: FATORIAL 2 <sup>K</sup> COM ADIÇÃO DE PONTO CENTRAL .....	54
3.12 CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES.....	55
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>56</b>
<b>4. RESULTADOS PARCIAIS</b> .....	<b>56</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO.....	56
4.2 SÓLIDOS E FRAÇÕES .....	57
4.3 INTEGRIDADE/DURABILIDADE.....	58
4.3.1 Resistência à compressão .....	59
4.3.2 Capacidade de absorção de água .....	62
4.2.3 Umidificação/secagem.....	65
4.4 IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES .....	67
4.4.1 Óleos e Graxas (Base Seca).....	67
4.4.2 Óleos e Graxas a partir do extrato lixiviado .....	69
4.4.3 Hidrocarbonetos Totais de Petróleo - HTP .....	72
4.5 ROTAS DE DESTINAÇÃO DOS MATERIAIS E/S.....	74
4.6 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NA BORRA OLEOSA.....	75
4.7 BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES .....	76
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>78</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Fluxograma de classificação de resíduos sólidos .....	19
FIGURA 2 – Classificação dos Hidrocarbonetos.....	22
FIGURA 3 – Procedimento para extração de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo .....	23
FIGURA 4 – Procedimento para extração de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo por Gravimetria.....	26
FIGURA 5 – Micrografia a partir da MEV da argila Brasgel <i>in natura</i> com ampliações de 1000X e 3500X.....	28
FIGURA 6 – Micrografia a partir da MEV da argila Brasgel organofílica com ampliações de 1000X e 3500X.....	29
FIGURA 7– Confeção dos Corpos de Prova.....	42
FIGURA 8 – Fluxograma do Protocolo de Avaliação de Materiais E/S.....	45
FIGURA 9 – Agitador Rotatório de Frasco .....	48
FIGURA 10– Extrator Soxhlet.....	49
FIGURA 11– Funil de separação para extração de Óleos e Graxas.....	51
FIGURA 12 – Probabilidade Normal dos efeitos para RC .....	62
FIGURA 13 – Probabilidade Normal dos efeitos para U/S .....	67
FIGURA 14 – Probabilidade Normal dos efeitos para OeG .....	71
FIGURA 15 – Probabilidade Normal dos efeitos para HTP .....	73
FIGURA 16 – Rotas de destino dos materiais E/S.....	75

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Resultados de RC para tratamento de chumbo .....	33
TABELA 2 – Razões de misturas resíduos/agentes solidificantes.....	36
TABELA 3 – Matriz: Sinais e fatores do experimento .....	40
TABELA 4 – Análise de Variância (ANOVA) para 2 fatores .....	53
TABELA 5 – Teor de metais na borra oleosa de Petróleo-material bruto .....	56
TABELA 6 – Valores de sólidos e suas frações.....	57
TABELA 7 – Percentuais de umidade, sólidos totais, fixos e voláteis .....	58
TABELA 8 – Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis .....	59
TABELA 9 – Resultados do ensaio de Resistência à compressão. ....	59
TABELA 10 – Análise de variância (ANOVA) para RC .....	61
TABELA 11 – Resultados do ensaio de CAA .....	63
TABELA 12 – Análise de variância (ANOVA) para CAA .....	64
TABELA 13 – Resultados do ensaio de U/S.....	65
TABELA 14 – Análise de variância (ANOVA) para U/S.....	66
TABELA 15 – Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (Base Seca) .....	68
TABELA 16 – Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (extrato lixiviado) .....	69
TABELA 17 – Análise de variância (ANOVA) para Óleos e Graxas (Extrato lixiviado).....	70
TABELA 18– Resultados do ensaio de HTP por gravimetria.....	73
TABELA 19 – Análise de variância (ANOVA) para HTP .....	73
TABELA 20– Eficiência de retenção para Óleos e Graxas.....	76
TABELA 21 – Balanço de massa para os tratamentos.....	77

## ÍNDICE DE ABREVIATURA E SIGLAS

<b>ABCP</b>	Associação Brasileira de Cimento Portland
<b>ABETRE</b>	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais.
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ANOVA</b>	Análise de Variância
<b>BPC</b>	Bifelinas Policloradas
<b>BTEX</b>	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
<b>CAA</b>	Capacidade de Absorção de Água
<b>CAM</b>	Complexo Argilomineral
<b>CAS</b>	Chemical Abstrat Substance
<b>CETESB</b>	Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CP</b>	Cimento Portland
<b>C<sub>3</sub>S</b>	Silicato de Tetracálcio
<b>C<sub>2</sub>S</b>	Silicato Dicálcio
<b>CSH</b>	Silicato de cálcio hidratado
<b>C<sub>3</sub>A</b>	Aluminato Tricálcio
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	Ferroaluminato Tetracálcio
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>E/S</b>	Estabilização por Solidificação
<b>FEEMA</b>	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
<b>HAP</b>	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
<b>HCFA</b>	High Carbon Fly Ash
<b>HTP</b>	Hidrocarboneto Total de Petróleo
<b>LABGER</b>	Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos
<b>L/S</b>	Relação Líquido/Sólido
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>PPGEQ</b>	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
<b>PtCt</b>	Ponto Central
<b>RC</b>	Resistência à Compressão
<b>RS</b>	Resíduo Sólido
<b>RSI</b>	Resíduo Sólido Industrial
<b>ST</b>	Sólidos Totais
<b>STF</b>	Sólidos Totais Fixos
<b>STF</b>	Sólidos Totais Voláteis
<b>U/S</b>	Umidificação/Secagem
<b>USEPA</b>	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
<b>UFCC</b>	Universidade Federal de Campina Grande
<b>WTC</b>	Wastewater Technology Center

## ÍNDICE DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
Al	Alumínio
Ba	Bário
CPI	Cimento Portland Simples
CPII	Cimento Portland Composto
CPIII	Cimento Portland Composto de Alto Forno com Escória
CPIV	Cimento Portland Composto com Pozolana
°C	Graus Celsius
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Fe	Ferro
g	Grama
Ha	Hipótese Alternativa
H <sub>0</sub>	Hipótese da nulidade
K	Potássio
Mg	Magnésio
mg	Miligrama
mg.kg <sup>-1</sup>	Miligrama por Quilograma
mg.L <sup>-1</sup>	Miligrama por Litro
Mn	Manganês
MPa	MegaPascal
µm	Micrômetro
Na	Sódio
Ni	Níquel
P	Probabilidade: menor nível de significância
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
R	Coefficiente de correlação de <i>Pearson</i>
R <sup>2</sup>	Coefficiente de Determinação
R <sup>2</sup> máx	Porcentagem Máxima de Variação
T	Temperatura
Zn	Zinco

## Resumo

A indústria petrolífera tem se desenvolvido muito rapidamente nos últimos anos devido aos avanços na descoberta e perfuração de poços cada vez mais profundos. Os resíduos dessas indústrias são classificados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2004) como perigosos (Classe I). A Estabilização por Solidificação tem se mostrado uma tecnologia eficiente e bastante utilizada para atenuar e tratar resíduos perigosos além realizar o pré-tratamento dos resíduos antes da disposição em aterro industrial. O objetivo principal desse trabalho foi atenuar Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e Óleos e Graxas presentes na borra oleosa de petróleo usando Estabilização por Solidificação. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos que pertence à Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande. Foi dividido em quatro etapas. Na primeira etapa foi realizado o planejamento experimental. Foi utilizado o fatorial  $2^2$  com três pontos centrais. Os fatores adotados foram percentual de borra (10, 15 e 20%) e temperatura de cura (0, 20 e 40°C). Na segunda etapa foi feita a caracterização e classificação da borra de petróleo. Na terceira etapa foi realizada a avaliação dos materiais submetidos à estabilização por solidificação, utilizando uma mistura de cimento Portland simples e argila organofílica como aglomerantes, usando critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes. Na quarta etapa foi realizada a análise estatística e o balanço de massa do processo. Com esse trabalho, foi possível verificar que a capacidade de absorção de água nos corpos de prova influencia na sua resistência à compressão e, posteriormente, na lixiviação. O teor de óleos e graxas na borra de petróleo é um indicativo de contaminação. Com o tratamento, conseguiu-se uma redução de 86,7% no teor de óleos e graxas, mostrando que a Estabilização por Solidificação pode ser aplicada como pré-tratamento de resíduos perigosos antes de serem dispostos adequadamente em aterros sanitários industriais e/ou como forma de efetuar a atenuação dos contaminantes. Observou-se também que a temperatura não influenciou no processo e que apenas a percentagem de borra pode influenciar nos resultados de óleos e graxas.

**Palavras-chave:** borra de petróleo, estabilização, solidificação, hidrocarboneto total de petróleo, argila organofílica.

## Abstract

The oil industry has developed very rapidly in recent years due to advances in the discovery and drilling wells deeper and deeper. Waste is classified by the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT, 2004) as hazardous (Class I). The stabilization by solidification technology has proved an effective and widely used to alleviate and treat hazardous waste in addition carry out pre-treat waste before disposal in landfill. The main objective of this study was to soften Total Petroleum Hydrocarbons and oils/greases present in oily sludge using oil stabilization by solidification. This work was performed at the Laboratory of Environmental Management and Waste belonging to the Academic Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande. It was divided into four stages. In the first stage we carried out the experimental design. We used the  $2^2$  factorial with three central points. The factors used were the percentage of sludge (10, 15 and 20%) and curing temperature (0, 20 and 40 ° C). The second step was the characterization and classification of oil sludge. The third step was performed to evaluate the materials submitted to the stabilization by solidification using a simple mixture of Portland cement and organoclay as binders, using criteria of integrity/durability and immobilization of contaminants. The fourth stage was performed statistical analysis and mass balance of the process. With this work, we observed that the capacity of water absorption in the specimens influences the compressive strength and the later leaching. The content of oils and greases in the oil sludge is an indicator of contamination. With treatment, achieved a reduction of 86.7% in the concentration of oils and greases, showing that the stabilization by solidification can be applied as a pretreatment of hazardous waste before being appropriately disposed of in landfills and industrial and/or as how to make the attenuation of contaminants. We also observed that the temperature did not influence the process and that only the percentage of sludge can influence the results of oils and greases.

**Keywords:** oil sludge, stabilization, solidification, total petroleum hydrocarbon, organoclay.

# Capítulo 1

## 1. Introdução

### 1.1. Problemática da pesquisa

A gestão dos resíduos sólidos e líquidos tem sido, ao longo do tempo, um importante desafio para as empresas e uma problemática que tem exigido uma atenção particular também por parte do poder público, porque se sabe que há muito resíduo sem tratamento ou disposto inadequadamente. Não há inventário preciso da quantidade de resíduo sólido industrial, mas estima-se que, de 2,9 milhões de toneladas geradas anualmente no Brasil, apenas 600 mil são tratadas ou dispostas adequadamente, ou seja, há um imenso passivo a ser tratado (ABETRE, 2009).

A indústria petrolífera no Brasil tem se desenvolvido muito rapidamente nos últimos anos e a preocupação com a geração de resíduos tóxicos deixados por essas indústrias é relativamente recente. Segundo Berger (2005), contaminações de solo com hidrocarboneto total de petróleo tornaram-se um problema mundial desde a metade dos anos 80.

O conhecimento das características do petróleo bruto é de fundamental importância para o gerenciamento dos resíduos gerados pela indústria petrolífera. A alta proporção de carbono e hidrogênio, existente no petróleo, mostra que os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) são seus principais constituintes, chegando a cerca de 80% de sua composição. Os outros elementos presentes aparecem sob a forma de compostos orgânicos, os quais, em alguns casos, formam complexos com metais (OLIVEIRA, 2003).

Devido ao elevado teor de óleo, por conter metais pesados e, principalmente por conter hidrocarbonetos totais, este tipo de resíduo não pode ser simplesmente disposto diretamente no meio ambiente. Por não ter valor comercial, esse resíduo é geralmente acumulado em lagoas e diques (OLIVEIRA, 2003).

Segundo Neder (1998), este tipo de disposição mostra-se arriscado, uma vez que favorece a fuga de hidrocarbonetos voláteis para a atmosfera, além de contribuir para a contaminação do solo e dos recursos hídricos subterrâneos.

Atualmente a borra oleosa tem sido tratada por métodos biológicos através de Landfarming (fazenda de lodo) e processos físico-químicos. Neder (1998) usou como aglomerante argilas organofílicas para tratar borra oleosa, enquanto que Oliveira (2003) usou argila bentonítica para tratar borra de petróleo contendo 15-47 % de óleos e graxas.

Pode-se acrescentar ainda que a forma inadequada ou as técnicas atuais de disposição tem causado aumento do passivo ambiental nas empresas, prejudicando o desempenho ambiental em termos de certificação e custos de tratamento.

O presente trabalho procura avançar na resolução do problema de disposição de borra de petróleo visando atenuar o HTP e óleo presente usando a Estabilização por Solidificação, pois poucas pesquisas tem sido realizadas com esta tecnologia aqui no Brasil, como por exemplo: Brito e Soares (2009), Sousa (2009), Guimarães (2008) e Oliveira (2003), que utilizaram a E/S para tratar borra de petróleo, metais pesados e de origem inorgânica.

Neder (1998) e Oliveira (2004) usaram, respectivamente, o encapsulamento e a estabilização como forma de tratamento da borra de petróleo. Neste trabalho será usada a estabilização por solidificação da borra de petróleo visando avaliar a influência da temperatura nas características finais do material tratado. Neste sentido, procurou-se neste trabalho resolver o problema da forma de disposição da borra de petróleo e como os fatores de avaliação influenciam no material tratado.

O resíduo utilizado nesse trabalho é um resíduo oleoso de fundo de tanque, recolhido nos separadores API (*American Petroleum Institute*) da Petrobrás, proveniente dos campos de Furado e Pilar, campos petrolíferos pertencentes à Bacia Sergipe-Alagoas. A borra foi adquirida junto a Empresa CINAL – Companhia Alagoas Industrial.

Os separadores do tipo API são separadores por gravidade, baseados no princípio de sedimentação. Baseia-se no princípio da diferença de gravidade específica entre a água e as gotículas imiscíveis de óleo e este princípio é usado para conduzir o óleo livre para a superfície da água, onde então é removido (ABNT NBR 14063, 1998).

Esses resíduos são gerados em grandes quantidades pela indústria petrolífera na estocagem do petróleo e apresenta altas concentrações de óleos e graxas tornando-o potencialmente nocivo ao meio ambiente, devido ao risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Por outro lado, foi utilizado como aglomerante uma mistura de cimento Portland e argila organofílica para tratar a borra oleosa.

## 1.2. Justificativa e Limites da Pesquisa

Na indústria de petróleo, os tratamentos de resíduos oleosos geralmente utilizados são: incineração, landfarming e E/S. No entanto, o processo de E/S tem se destacado por seu baixo custo em relação aos outros tratamentos. Além disso, os equipamentos e materiais utilizados são de fácil manuseio, o material solidificado pode possivelmente ser usado como material de construção civil, ou pode ser disposto em aterro destinado a resíduo não perigoso, mais fácil de ser monitorado e mais viável economicamente.

Devido às características tóxicas da borra de Petróleo e da forma inadequada de disposição e/ou tratamento, será utilizado a E/S para atenuar o HTP presente nesse resíduo, pois, segundo Shi e Spence (2004), a E/S é uma tecnologia que apresenta resultados significativos nos tratamentos de resíduos sólidos industriais.

Dyer e Mignone (1983), demonstram algumas das vantagens do processo de E/S, que são: os equipamentos são facilmente disponíveis; o processo é razoavelmente tolerante as variações químicas nos lodos; a resistência e a permeabilidade do produto final podem ser variadas pelo controle da quantidade de cimento adicionada; as técnicas de mistura de cimento são bem desenvolvidas; os aditivos são geralmente muito baratos e amplamente disponíveis; os equipamentos requeridos para o processo são simples para operar e amplamente disponíveis.

Santos et al. (2002), em seu trabalho "*Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural*", estudaram o comportamento de massas argilosas contendo borra de petróleo visando sua aplicação em cerâmica estrutural. Apresentaram os resultados das análises em função dos percentuais da borra adicionada (0, 5, 10, 15 e 20%) e das temperaturas de queima entre 850 a 1100°C e concluíram que as propriedades físico-mecânicas são afetadas tanto pela borra de petróleo adicionada quanto pela temperatura de queima. Sendo que o efeito da temperatura é mais acentuado, principalmente acima de 1000 °C. Os resultados mostraram que a borra apresenta potencial para ser utilizada como constituinte de massas argilosas para fabricação de produtos de cerâmica estrutural.

Na Universidade de Londres, Leonard e Stegemann(2009) usaram cimento Portland Simples e aglomerante a base de alta concentração de carbono para estabilizar por solidificar resíduos de petróleo. Por outro lado, Karamalidis e Voudrias (2007),

pesquisadores da Universidade de *Thrace (Grécia)*, realizaram a E/S de borra de petróleo e avaliaram o efeito apenas da adição do cimento no material tratado.

Janusa et al. (1998), em "*Effects of Curing Temperature on the Leachability of Lead Undergoing Solidification/Stabilization with Cement*" submetem as matrizes de cimento a temperaturas entre 2 e 40 ° C. Usando o nitrato de chumbo como contaminante, as amostras foram curadas por 7,14 e 28 dias e observaram que a uma temperatura de cura de 40 ° C, o lixiviado apresentou-se em pequena quantidade (1 a 3 mg.L<sup>-1</sup>), enquanto que a uma temperatura de 2°C, as quantidades de metais foram maiores, ou seja, cerca de 25 vezes (20 a 90 mg.L<sup>-1</sup>). Os resultados indicaram que a temperatura de cura é uma variável muito importante a considerar quando se propõe a E/S em materiais inorgânicos.

Justifica-se este trabalho para simular as condições de estocagem usando o fator temperatura do ambiente em que os materiais E/S a base orgânica são curados. Este fator ainda é pouco explorado na avaliação de lixiviados de resíduos de petróleo tratados por E/S. Justifica-se também o uso de diferentes porcentagens da borra oleosa de petróleo, uma vez que problemas associados com contaminantes orgânicos podem afetar a cura (tempo de E/S) e a estabilização por solidificação, podendo influenciar diretamente na lixiviação.

Outra justificativa refere-se à retenção de Hidrocarboneto Total de Petróleo e Óleos/Graxas, contando com a segurança e a eficácia do tratamento. Outro ponto relevante na pesquisa refere-se ao uso de argila organofílica adicionada ao cimento, formando um aglomerante de menor custo ao tratamento, visto que o resíduo em estudo é um contaminante orgânico e segundo Neder (1998), tem maior afinidade com argilas organofílicas.

Vale salientar que neste trabalho será realizada a avaliação dos materiais tratados após a estabilização por solidificação e não os mecanismos de interação química entre a borra oleosa de petróleo e os aglomerantes (mistura: cimento Portland simples e argila organofílica). Neste caso, justifica-se o trabalho em avaliar a eficiência de retenção dos contaminantes na massa de aglomerante e a sua respectiva atenuação da borra quando disposta no meio ambiente.

### 1.3. Objetivos

#### ***Geral:***

Atenuar Hidrocarboneto Total de Petróleo (HTP) e óleos/graxas presentes em borra de Petróleo em matrizes de cimento e argilas através da Estabilização por Solidificação.

#### ***Específicos:***

- a) Usar a E/S para converter a borra oleosa de petróleo de classe I para classe IIA ou IIB;
- b) Avaliar e calcular a eficiência de retenção dos contaminantes presentes na borra de Petróleo;
- c) Avaliar a integridade e a imobilização de óleos e graxas nos materiais E/S;
- d) Avaliar a influência de temperatura e percentagem de borra nos critérios de integridade e imobilização dos contaminantes;
- e) Realizar o Balanço de massa do teor de Óleos e Graxas de borra oleosa de Petróleo.

## Capítulo 2

### 2. Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Resíduos Sólidos e Meio Ambiente

A ABNT (2004) – NBR 10004 define como resíduos sólidos todos os “resíduos, nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos, nessa definição, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água ou exijam, para isso, soluções técnicas e economicamente viáveis, em face da melhor tecnologia disponível.” (ABNT NBR 10004, 2004)

A mesma norma classifica os resíduos sólidos da seguinte forma, considerando principalmente as possibilidades de tratamento e disposição dos resíduos:

- ✓ Resíduos Classe I ou Perigosos – constituídos por aqueles que, isoladamente ou por mistura, em função de suas características de toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, radioatividade e patogenicidade podem apresentar riscos à saúde (com o aumento de mortalidade ou de morbidade) ou efeitos adversos ao meio ambiente, se manuseados ou dispostos sem os devidos cuidados.
- ✓ Resíduos Classe II A ou Não perigosos e Não Inertes – são aqueles que não se enquadram em nenhuma das outras classes. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
- ✓ Resíduos Classe II B ou Não Perigosos e Inertes – são aqueles que não se solubilizam ou que não têm nenhum de seus componentes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, quando submetidos a um teste-padrão de solubilização (conforme NBR 10.006 – Solubilização de Resíduos).

A Figura 1 mostra a classificação de resíduos sólidos, segundo a ABNT (2004) – NBR 10004. O resíduo é classificado como perigoso quando possui uma das características nocivas ao meio ambiente como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Caso não possua essas características, é classificado como não perigoso. Sendo submetido ao teste de solubilização, este indicará se o resíduo não perigoso é não-inerte, se possuir constituintes que são solubilizados em concentrações superiores aos valores estabelecidos no anexo G da mesma norma, ou inerte em caso negativo.

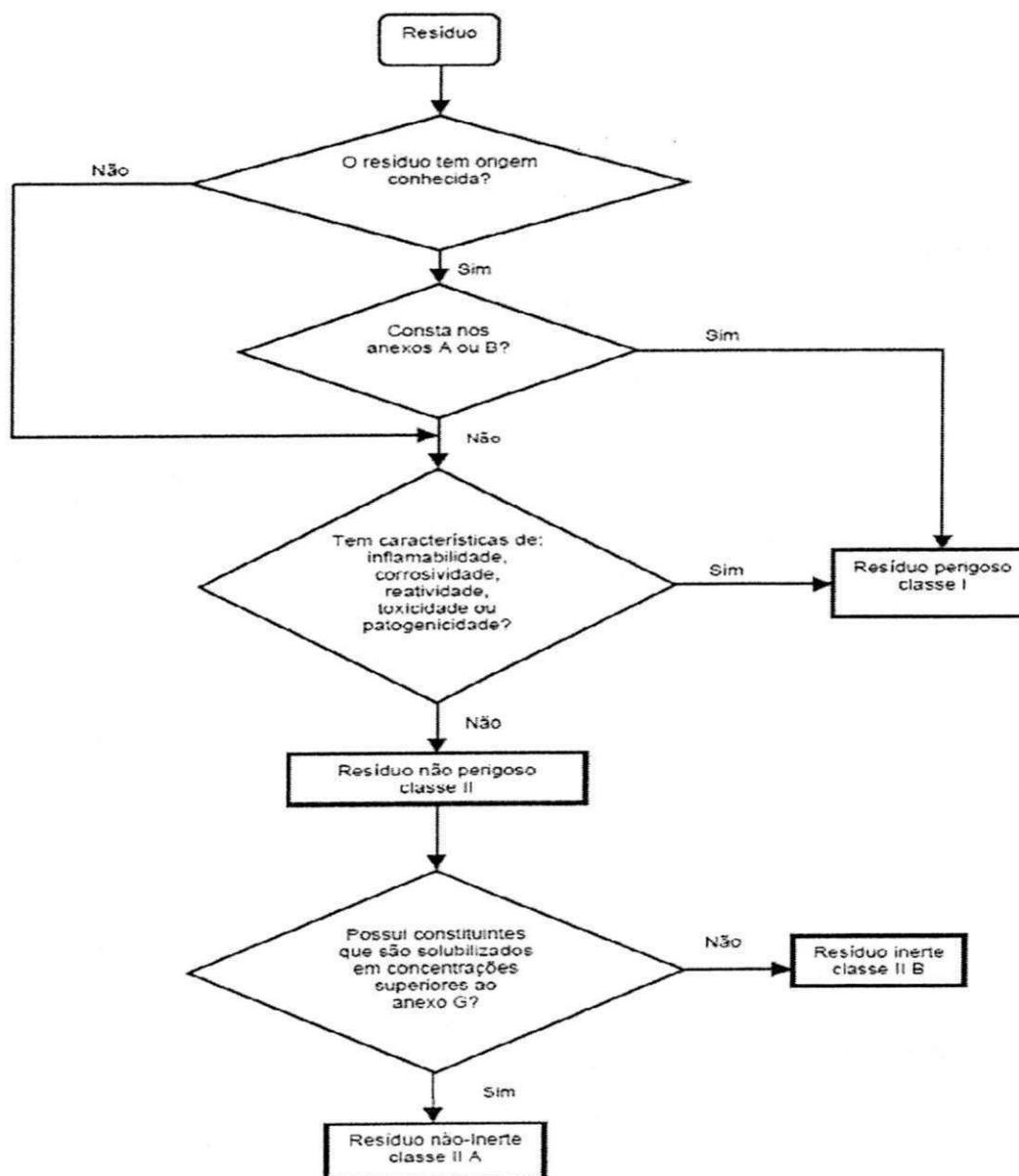


Figura 1: Fluxograma de classificação de resíduos sólidos

Fonte: ABNT (2004) – NBR 10004

Segundo Braga et al. (2005), resíduos perigosos são aqueles que podem ser nocivos, no presente e no futuro, à saúde dos seres humanos, de outros organismos e ao meio ambiente. A definição de resíduo perigoso utilizado pela Agência de Proteção Ambiental norte-americana é a seguinte:

“O termo resíduo perigoso caracteriza um resíduo sólido ou uma combinação de resíduos sólidos os quais – em decorrência da quantidade, concentração ou características físicas, químicas ou infecciosas – podem: causar ou contribuir significativamente para o aumento da mortalidade ou para o aumento de doenças sérias irreversíveis ou reversíveis incapacitantes; e significar um perigo presente ou potencial para a saúde humana ou meio ambiente quando tratado, armazenado, transportado, disposto ou usado de maneira imprópria.”

Resíduos perigosos são gerados por quase todos os ramos de indústria. No entanto, algumas indústrias requerem atenção especial, em virtude da potencialidade tóxica associada aos resíduos gerados, como é o caso da indústria química e petroquímica.

No presente trabalho, o resíduo perigoso usado foi a borra oleosa de Petróleo.

## **2.2. Petróleo**

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Tem origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio, chamadas de hidrocarbonetos. Esta origem está ligada à decomposição de seres que compõe o plâncton causada pela pouca oxigenação e pela ação das bactérias. Esses organismos decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformados na substância oleosa que é o petróleo (ALVES, 2003).

Não sendo uma substância pura, mas antes uma mistura de diversas substâncias, o petróleo não tem “fórmula”, mas sim uma composição química que pode variar, dependendo de sua origem. Assim sendo, pode-se mesmo falar em “petróleos”, no plural. Do ponto de vista químico, constitui-se numa complexa mistura de hidrocarbonetos (essencialmente alcanos de cadeia linear), em grande parte alifáticos, mas contendo também hidrocarbonetos alicíclicos e aromáticos. Dependendo de sua origem, pode conter, em pequenas quantidades, nitrogênio (N), oxigênio (O), compostos

de enxofre (S) e metais pesados, notadamente, níquel (Ni) e vanádio (V). (FARIAS, 2008).

Segundo Farias (2008), já foram identificados mais de 175 diferentes hidrocarbonetos em diversas amostras de petróleo, desde o metano até o tritetracontano.

Além dos alcanos, são encontrados também cicloalcanos ou naftenos (hidrocarbonetos cíclicos alifáticos derivados do ciclopentano e do ciclohexano), com destaque para: 1,1-dimetilciclopentano, 1,3-dimetilciclopentano, etilciclo-hexano e 1,2,4-trimetilciclo-hexano. Entre os hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo, destacam-se os derivados do benzeno, como o metilbenzeno (chamado geralmente de tolueno) e os dimetilbenzenos isômeros (1,2-; 1,3-; 1,4-xileno ou orto-, meta- e para-xileno, respectivamente). Alguns tipos de petróleo, em função de sua origem, chegam a apresentar até 39% de hidrocarbonetos aromáticos (FARIAS, 2008).

### **2.3. Resíduos do Setor de Petróleo**

A etapa de refino, a principal etapa da indústria de petróleo, separa o petróleo em seus diversos componentes. Estes se tornam subprodutos mais valiosos ainda comercialmente.

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto para a obtenção desses derivados. Estes produtos são de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. Essas frações são então processadas através de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis (NEIVA, 1983).

Em contra partida, as refinarias consomem grandes quantidades de água e energia, produzem grandes quantidades de despejos líquidos, liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição.

Os resíduos gerados durante as operações de refino variam muito na sua composição e toxicidade. Suas características dependem do processo produtivo que o gera, assim como do tipo de petróleo processado e dos derivados produzidos. Os constituintes típicos incluem elementos químicos tóxicos tais como: arsênio, cádmio, cromo chumbo, bário mercúrio, selênio e prata, compostos orgânicos como bifelinas

policloradas (BPC's), hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) e compostos inorgânicos como amônia e ácido sulfídrico.

Neste trabalho será usada a borra oleosa de Petróleo (contaminante), contendo óleos e graxas, hidrocarbonetos e metais pesados.

Hidrocarbonetos Totais de Petróleo são derivados de petróleo e abrangem uma grande faixa de substâncias, que podem ser agrupadas segundo sua estrutura (linear, ramificada e cíclica) e pelo seu grau de saturação, isto é, a diferenciação segundo a existência de ligações simples, duplas ou triplas entre átomos de carbonos (alcanos, alcenos, alcinos)(BERGER, 2005).

A Figura 2 mostra a classificação dos hidrocarbonetos de acordo com a estrutura e o grau de saturação.

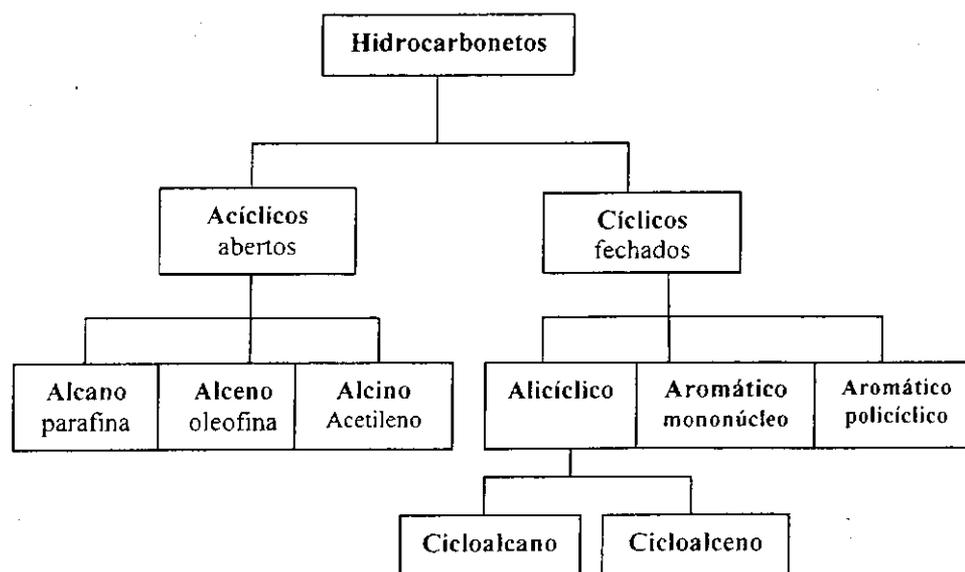


Figura 2: Classificação dos hidrocarbonetos  
Fonte: BERGUER, 2005

Segundo a Figura 2, os hidrocarbonetos estão classificados conforme a cadeia carbônica como hidrocarbonetos acíclicos (com cadeia carbônica aberta) e cíclicos (com cadeia carbônica fechada). Entre os acíclicos estão os alcanos, alcenos e alcinos que se diferem pelo grau de saturação. A parafina, oleofina e acetileno são exemplos de alcanos, alceno e alcinos, respectivamente. Entre os cíclicos estão os alicíclicos, os aromáticos mononúcleos e aromáticos policíclicos. Entre os alicíclicos estão os

cicloalcanos e cicloalcenos. Na indústria de petróleo, os cicloalcanos são chamados de hidrocarbonetos naftênicos. Entre os aromáticos mononúcleo está o benzeno. Os policíclicos são chamados de hidrocarbonetos policíclicos de Von Baeyer.

Os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) são parâmetros de avaliação de solos contaminados por hidrocarbonetos. O parâmetro HTP expressa a concentração de hidrocarbonetos. Existem diferentes formas de determinação de HTP. Segundo Berger (2005), nenhum desses métodos é capaz de abranger todo espectro de hidrocarbonetos contidos no petróleo. Caso o parâmetro HTP de uma mesma amostra seja analisado através de dois métodos distintos, os resultados podem diferir sem que necessariamente existam erros nas análises. A Figura 3 mostra um esquema geral de metodologias de determinação de HTP, geralmente usado para caracterizar a borra oleosa.

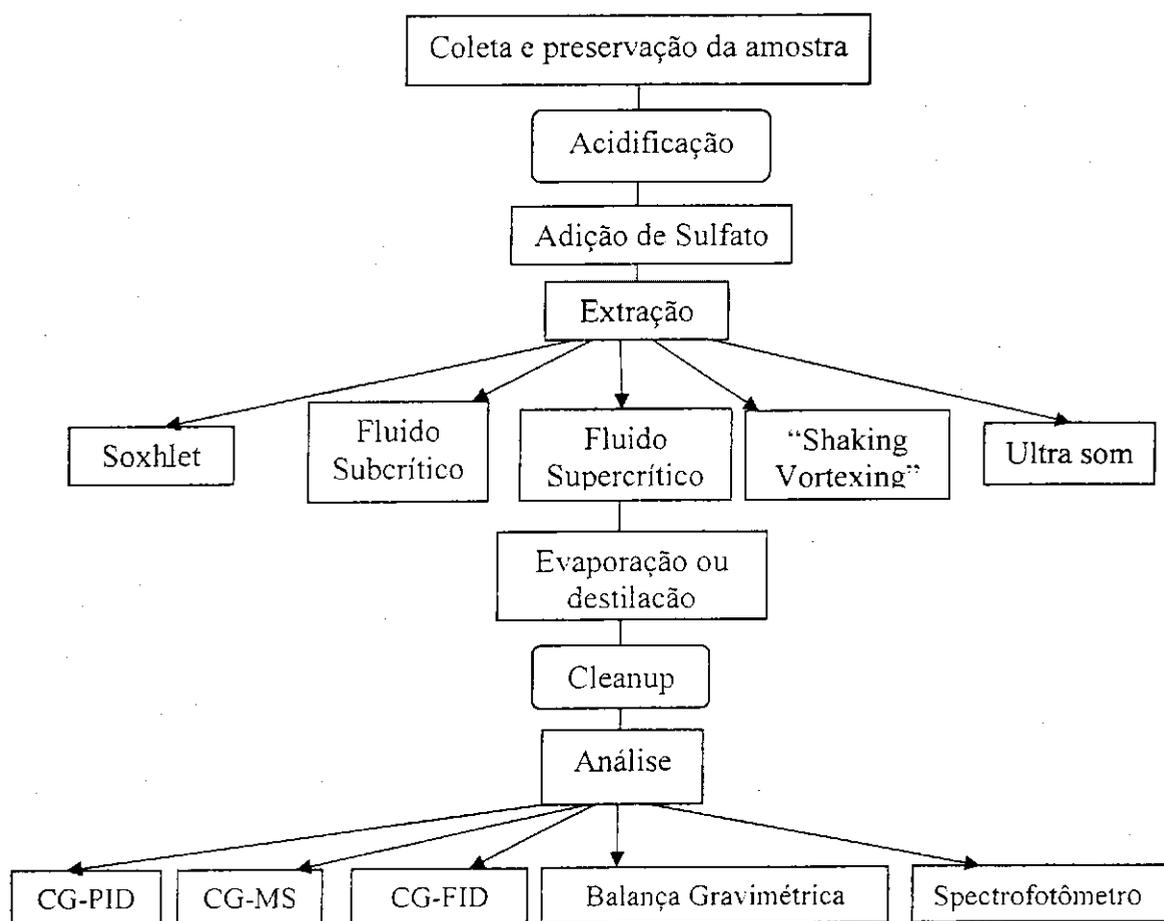


Figura 3: Procedimento para extração de hidrocarbonetos totais de petróleo

Fonte: KOIKE, 2004

Na Figura 3, a coleta deve ser feita de modo que a amostra não seja contaminada e que não ocorram alterações por degradação, comprometendo a representatividade da amostra em relação a seu estado *in natura*. As amostras devem ser preservadas em frascos fechados em baixas temperaturas para evitar a fuga das substâncias voláteis e protegidos da claridade para evitar a fotodegradação.

A amostra pode ser acidificada ou não. No caso de extração por soxhlet, a amostra deve ser acidificada para evitar que ocorram reações de saponificação. Saponificação é basicamente a interação que ocorre entre um ácido graxo existente em óleos ou gorduras com uma base forte com aquecimento. O sabão é um sal de ácido carboxílico e por possuir uma longa cadeia carbônica em sua estrutura molecular, ele é capaz de se solubilizar tanto em meios polares quanto em meios apolares.

Antes de iniciar o processo de extração, a amostra é desidratada com a adição de sulfato de magnésio monohidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

A Figura 3 mostra também que existem diferentes técnicas de extração: soxhlet, ultra-som, fluidos supercrítico e subcrítico, “*shaking vortexing*” (do inglês, que significa agitação vórtice - movimentos espirais ao redor de um centro de rotação), entre outras.

A extração por soxhlet é eficiente e de baixo custo, já que o aparelho soxhlet é simples. Por isso é amplamente utilizado nas determinações de óleos e graxas e HTP, principalmente. O solvente é refluxado através da amostra continuamente, por um determinado tempo.

Os hidrocarbonetos estão ligados fisicamente pela força eletrostática considerada fraca, a força de Van der Waals. O princípio da extração consiste na utilização de um composto mais eletronegativo que consiga quebrar as forças de Van der Waals e carregar os compostos de hidrocarbonetos junto com ele (CRIPPS, 1989). Este composto pode ser um solvente ou um gás como  $\text{CO}_2$  utilizado em alta pressão.

A escolha do solvente é determinada por fatores diversos, tais como: custo, eficiência de extração, toxicidade e disponibilidade, entre outros. O hexano normal ou n-hexano é um solvente orgânico mais seletivo, possui estreita faixa de ebulição, é imiscível na água, é recuperável e é menos tóxico do que o triclorotrifluoroetano, por exemplo, solvente tradicional que possui efeito danoso sobre a camada de ozônio e que, com muito frequência, vem sendo substituído pelo n-hexano.

Outra etapa é a evaporação ou destilação para separar o solvente do extrato coletado. No caso do n-hexano, que é recuperável e reutilizável, opta-se pela destilação.

O *cleanup* (do inglês, que significa limpeza) tem por objetivo a remoção de contaminantes e não é um passo obrigatório nas análises de hidrocarbonetos, sendo somente utilizados quando necessário (KOIKE, 2004).

A quantificação vai depender do método utilizado. No caso que se tenha optado por um HTP (CG/MS) utiliza-se cromatógrafo a gás para quantificar o total de hidrocarbonetos de petróleo no ambiente. Já se o HTP for determinado por um método gravimétrico, será utilizada uma balança gravimétrica (WEISMANN, 1998).

Tanto no método gravimétrico como nos demais métodos de quantificação por cromatografia, a concentração é calculada através do seu peso seco, de acordo com a expressão (USEPA 9071 e 3540):

$$FPS = \frac{AS(g)}{AU(g)} \quad (1)$$

Onde:

FPS: fração do peso seco

AS: amostra seca

AU: amostra úmida

A fração do peso seco (FPS) é calculada na forma de percentagem, multiplicando-se por 100. O valor da FPS é aplicada à amostra de determinação do HTP. A concentração do HTP é calculada pela expressão:

$$HTP = \frac{PE}{FPS_{amostra}} \quad (2)$$

Onde:

HTP: concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo

PE: peso do extrato

$FPS_{amostra}$  : fração do peso seco aplicado a amostra

A combinação de etapas apresentadas na Figura 3 resulta nas inúmeras metodologias conhecidas de análise de HTP. No entanto, será utilizado nesta pesquisa o procedimento que descreve o método de extração de HTP por gravimetria (HTP gravimétrico), conforme apresentado na Figura 4:

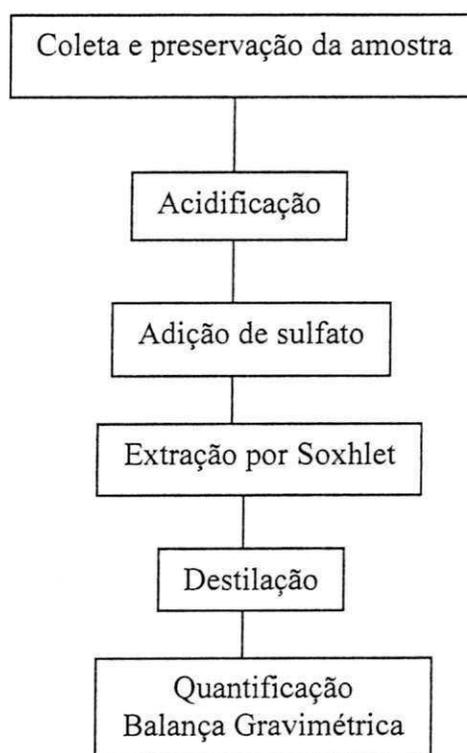


Figura 4: Procedimento para extração de HTP gravimétrico

Na Figura 4, o procedimento para extração de HTP apresenta como característica a adição de sulfato de Magnésio após a acidificação, extração em Soxhlet, posterior destilação pra separação do solvente e quantificação na balança.

Sempre que for detectada uma contaminação do solo com petróleo ou seus derivados, é necessário realizar, além de análises de HTP, análises referentes aos compostos tóxicos, tais como Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP) e Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX). Somente com essas informações podem ser feitas afirmações sobre um possível risco ambiental (WEISMANN, 1998). O teor de óleos e graxas é parâmetro importante a ser determinado como indicador de poluição (CONAMA, 1996).

BTEX são hidrocarbonetos monoaromáticos, altamente voláteis e de baixo peso molecular, muito tóxicos devido a sua alta solubilidade em água. São formados por moléculas, cuja estrutura é fechada em forma de anel, possuindo ligações simples e duplas intermitentes entre seus átomos de carbono. A molécula mais simples é o benzeno, a qual pode conter uma ramificação com radical alquila e formar o tolueno ou ainda duas ramificações e ser denominada de xileno.

Segundo Aires (2002), nas borras de petróleo, encontram-se 40 a 60% de hidrocarbonetos saturados, 25 a 40% de aromático, 10 a 15% de resinas e 10 a 15% de asfaltenos. Nos aromáticos, a presença de benzeno é parcialmente responsável pela inflamabilidade da borra de petróleo e sua consequente classificação como resíduo perigoso (Classe I).

Se nenhum tratamento é efetuado antes da disposição desses resíduos, as suas características tóxicas, nos pontos de geração e disposição, irão permanecer as mesmas. Se não há nenhum tipo de tratamento dos resíduos antes do seu armazenamento por longos períodos, então ocorrerá o aumento das suas concentrações de óleo e sólidos (MARIANO, 2005), causando impacto negativo ao meio ambiente.

Na presente pesquisa, a borra oleosa será tratada com a E/S visando diminuir a liberação dos contaminantes para o meio ambiente. Neste caso, a liberação dos contaminantes para o meio ambiente será atenuada.

## **2.4. Uso de Aglomerantes: Argilas e Cimento Portland**

### **2.4.1. Argilas**

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente, são as argilas formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. É uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo

conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas (SOUZA SANTOS, 1989).

A argila caracteriza-se por: a) ser constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos; b) possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de  $2\mu\text{m}$ ; c) quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica; após secagem é dura e rígida e após queima em uma temperatura elevada (superior a  $1000^\circ\text{C}$ ) adquire dureza de aço; d) possuir capacidade de troca de cátions entre 3 a 150 meq/100g de argila (SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas podem expandir na presença de água ou não. As argilas esmectíticas ou bentoníticas que não incham em presença de água são geralmente policatiônicas ou preponderantemente cálcicas. Aquelas que incham em água, possuem o sódio como cátion interlamelar preponderante e têm a propriedade específica de aumentar até vinte vezes o volume da argila seca. Elas adsorvem água na forma de esferas de hidratação dos cátions  $\text{Na}^+$  intercalados e são altamente hidrofílicas (SOUZA SANTOS, 1989; VALENZUELA-DÍAZ, 1999).

As argilas organofílicas são constituídas basicamente por esmectitas que são modificadas com substâncias orgânicas que apresentam afinidade química com sua estrutura cristalina e tornando-se hidrofóbicas. A síntese de bentonitas, esmectitas ou montmorilonitas organofílicas é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonítica com a substituição de cátions trocáveis presentes na distância interlamelar da argila, geralmente  $\text{Na}^+$  que é mais facilmente trocável por serem monovalentes, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio. A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido (SILVA e FERREIRA, 2008).

A Figura 5 mostra os resultados das micrografias obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila Brasgel *in natura*.

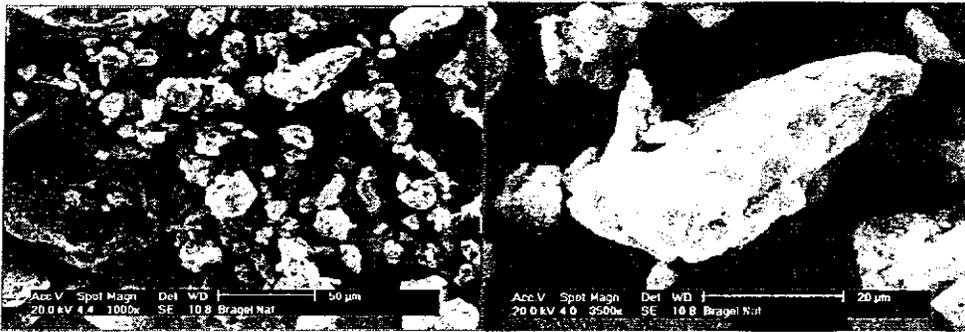


Figura 5: Micrografia a partir da MEV da argila Brasgel *in natura* com ampliações de 1000X e 3500X

Fonte: RODRIGUES, 2009

A Figura 6 mostra os resultados das micrografias obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila Brasgel organofilizada com sal quaternário de amônio (Brometo de Cetil Trimetil Amônio).

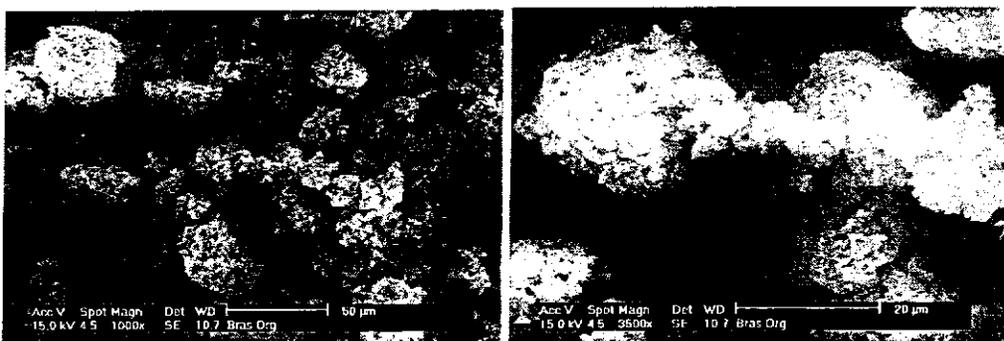


Figura 6: Micrografia a partir da MEV da argila Brasgel organofilica com ampliações de 1000X e 3500X

Fonte: RODRIGUES, 2009

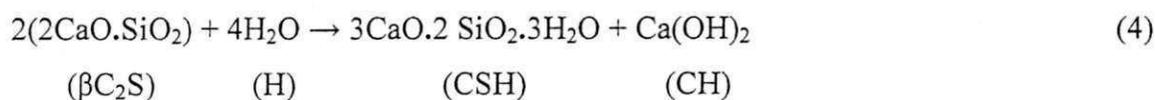
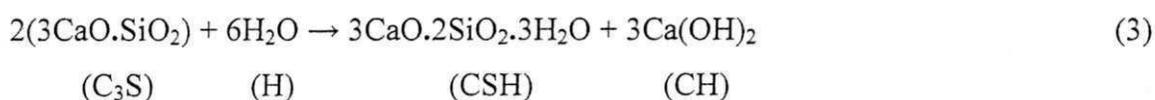
Quando a argila *in natura* (Figura 5) é tratada com sal quaternário de amônio, mudanças ocorrem em seu espaçamento basal de 13,29 para 21,01 Å. Na Figura 6, a argila organofilica apresentará maior capacidade de adsorção do que a argila sem tratamento. Nas Figuras 5 e 6, observa-se que as amostras apresentam distribuição heterogênea das partículas, compreendendo lamelas irregulares, com muitos grãos de diferentes tamanhos, fazendo uma distribuição irregular das partículas. O processo de troca iônica não causou modificações significativas na morfologia das partículas da montmorilonita, mas aumentou a tendência para formar aglomerados (RODRIGUES, 2009).

#### 2.4.2. Cimento Portland

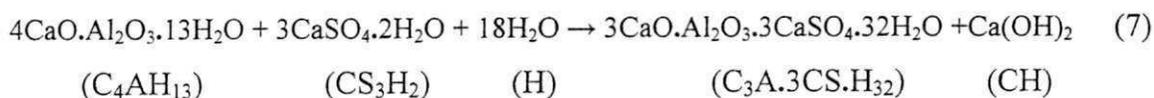
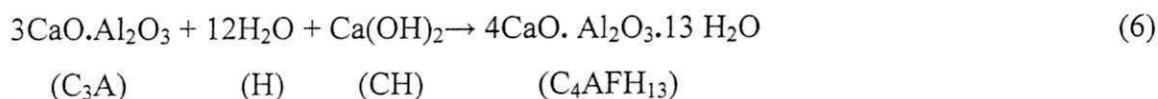
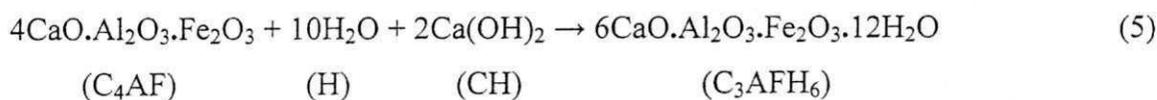
Segundo a ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), o cimento pode ser definido como um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes e ligantes, que endurece sob a ação da água. Tem características como trabalhabilidade e moldabilidade (estado fresco) e alta durabilidade e resistência a cargas e ao fogo (estado duro). No Brasil existem alguns tipos de cimento Portland (CP) com propriedades e características diferentes. Os principais estão apresentados a seguir:

- a) Cimento Portland Comum CP I e CP I-S (ABNT, 1991 - NBR 5732) – Aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfatos de cálcio, sendo permitido durante a moagem a adição no tipo I-S de materiais carbonáticos, no teor especificado.
- b) Cimento Portland CP II (ABNT, 1997 - NBR 11578) - Aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, sendo permitido durante a moagem a adição a esta mistura, de materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto forno e/ou materiais carbonáticos, nos teores especificados. Sendo: CP II-E – Cimento Portland Composto com Escória granulada de alto forno; CP II-Z- Cimento Portland Composto com Pozolana e CP II-F – Cimento Portland com Fíler.
- c) Cimento Portland de Alto Forno CP III, com Escória (ABNT, 1991 - NBR 5735) - Aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer portland, com adição durante a moagem de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, escória granulada de alto forno e materiais carbonáticos, moídos em conjunto ou em separado, nos teores especificados.
- d) Cimento Portland Pozolânico CP IV (ABNT, 1991 - NBR 5736) - Aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer Portland, com adição durante a moagem de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos, moídos em conjuntos ou em separado, nos teores especificados.
- e) Cimento Portland de Alta Resistência Inicial CP V-ARI (ABNT, 1991 - NBR 5733) – Aglomerante hidráulico que atende às exigências de alta resistência inicial, obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio hidráulicos, ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais carbonáticos, no teor especificado.

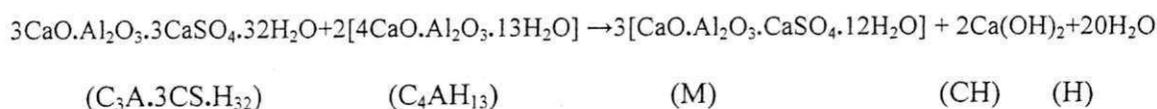
As quatro fases principais do clínquer são denominadas: alita (Silicato tricálcico -  $C_3S$ , 50 a 70%), belita (Silicato dicálcico -  $\beta C_2S$ , 15 a 30%), aluminato tricálcico ( $C_3A$ , 5 a 10%) e ferro aluminato tetracálcico ( $C_4AF$ , 5 a 15%), onde: C = CaO, S =  $SiO_2$ , H =  $H_2O$ , F =  $Fe_2O_3$  e A =  $Al_2O_3$  (LANGE et al, 1998). Os principais produtos da hidratação são: portlandita (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino, conforme expressões 3 e 4 de hidratação do Cimento Portland Simples (CPS) (LANGE et al, 1998; SPENCE e SHI, 2005):



Os aluminatos reagem rapidamente, justificando a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio ( $CS_3H_2$ ) para o controle do endurecimento do cimento, conforme expressões 5, 6 e 7:



Em seguida, um excesso de portlandita ( $C_4AH_{13}$ ) reage com a etringita ( $C_3A.3CS.H_{32}$ ) para formar o monosulfatoaluminato de cálcio ou monosulfatos (M), de acordo com a expressão 8:



Na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. A E/S tem início quando a água é adicionada e o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) se hidrata provocando o endurecimento da mistura (BRITO, 2007).

A E/S em matriz de cimento se caracteriza com reações entre os agentes de solidificação para formar um sólido estável que é capaz de desenvolver resistência mecânica. Nos sistemas baseados em cimento, com a adição da água ocorre a formação de uma pasta resistente que terá como função solidificar (com possível estabilização) os resíduos contaminados (CONNER, 1990).

## **2.5. Estabilização por Solidificação de Resíduos**

Catalan (2002) diz que a E/S apresenta como objetivos: “imobilizar os contaminantes através de mecanismos químicos e físicos, a fim de reduzir a velocidade em que os contaminantes podem ser transportados para o meio ambiente; aumentar a integridade estrutural do material tratado”. O processo de E/S visa estabilizar e solidificar constituintes tóxicos ou perigosos de resíduos para sua posterior disposição.

O objetivo maior da E/S é a redução da mobilidade dos contaminantes basicamente por duas vias (BRITO, 2007):

- Retenção em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade;
- Transformação química em uma forma menos solúvel.

Dois aspectos são importantes para o entendimento da E/S. O primeiro está relacionado ao critério de imobilização dos contaminantes. Fica evidenciado que os contaminantes são aprisionados ou retidos na forma de um precipitado na superfície da matriz e/ou são incorporados em seu interior. O segundo aspecto está relacionado ao critério de integridade/durabilidade dos materiais, principalmente quando se afirma que a matriz E/S aprisiona ou retém os contaminantes por meio de mecanismos físicos, sem ocorrerem necessariamente reações químicas, mas aprisionamento físico (BRITO, 2007; SPENCE e SHI, 2005).

Assim sendo, na estabilização por solidificação os contaminantes são aprisionados (estabilizados) numa matriz sólida. Neste caso, a retenção do contaminante é limitada: i) pela diminuição da área de superfície exposta ao meio ambiente e/ou ii) pelo isolamento dos contaminantes da influência do meio externo por partículas presentes no resíduo (MALONE et al.1980).

Brito e Soares (2009) avaliaram a integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação e concluíram que dos pontos de vista técnico e econômico, a E/S possui grande vantagem em relação a outras técnicas.

Sousa (2009) utilizou a E/S para tratar resíduo gerado a partir da remoção de chumbo de um efluente sintético e verificou que a eficiência de retenção do metal após a E/S foi bastante significativa, uma vez que conseguiu remover até 100% do metal pesado, ou seja, remoção máxima de chumbo.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos por Sousa (2009) nos ensaios de RC:

Tabela 1: Resultados de RC para tratamento de chumbo

Corpo de Prova	%RS	% Aglomerante	RC (kgf.cm <sup>-2</sup> )	RC (MPa)
A	0	100	440	4,90
A	0	100	520	5,80
B	10	90	470	5,24
B	10	90	465	5,18
C	20	80	460	5,13
C	20	80	380	4,24
D	30	70	216	2,41
D	30	70	208	2,32

LEGENDA: %RS: porcentagem de resíduo sólido; RC: resistência à compressão

Fonte: SOUSA (2009)

Ao usar diferentes percentuais de resíduo sólido (0, 10, 20 e 30%), observou que à medida que aumenta o percentual de resíduo sólido, diminui a RC.

Guimarães (2008) utilizou a E/S para tratar lodo primário da estação de tratamento de efluentes de um curtume. Utilizando os fatores tempo (7, 14 e 21 dias) e percentagem de lodo (5, 25 e 45%), concluiu que a menor percentagem de lodo combinado com maior tempo de cura proporcionou um melhor resultado, 97,75% de eficiência de redução do cromo, para tratamento usando apenas cimento.

Pinto (2005) utilizou a E/S para tratar lodo primário de curtume. Os corpos-de-prova contendo resíduo de curtume foram preparados com cimento Portland, duas argilas bentoníticas e duas argilas organofílicas. As argilas foram adicionadas a 5% em

massa e o resíduo nas quantidades de 10, 15 e 20%. Após o tempo de cura de 28 dias, os corpos-de-prova foram testados em relação a sua resistência à compressão e lixiviação e concluiu que a presença da argila proporcionou melhores resultados do que apenas com o cimento.

Prim et al. (2004) estudou os efeitos de diferentes percentagens de lodo da indústria têxtil e o tempo de cura sobre a resistência à compressão de matrizes estabilizadas por solidificação. Foram analisados cinco níveis do fator percentual de lodo (0, 10, 20, 30 e 40%) e três níveis no fator tempo de cura (7, 14 e 28 dias) e como aglomerante foi utilizado cimento Portland Comum.

Observou-se que, com relação ao percentual de lodo, a partir da dosagem de 20% de lodo o tempo de cura influenciou na resistência à compressão.

Os resultados mostraram uma interação significativa entre o percentual de lodo e o tempo de cura ao nível de 1% de probabilidade, podendo esse material ser aproveitado na indústria da construção civil, segundo as normas ABNT (1983) - NBR 7170 e ABNT (1993) - NBR 7171, para fabricação de argamassas, blocos vazados de concreto simples e tijolo maciço.

Os trabalhos dos autores citados anteriormente, Brito e Soares (2009), Sousa (2009), Guimarães (2009), Pinto (2005) e Prim et al. (2004), usaram a E/S para tratar RSI contendo metais pesados e de origem inorgânica.

Karamalidis e Voudrias (2007) utilizaram a E/S para tratar amostras de lodo que foram obtidos a partir de uma refinaria grega. A amostra se originava de uma unidade de centrifugação, que continha uma mistura de vários tipos de lamas oleosas. Dois tipos de cimento foram utilizados, um continha material pozolânico natural (Blended), chamado cimento II e o outro não (Portland), chamado cimento I. Os analitos alvos foram hidrocarbonetos totais de petróleo, alcanos e 16 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos da lista de prioridades poluentes da EPA. As amostras foram submetidas a lixiviação e as concentrações de hidrocarbonetos presentes nos lixiviados foram determinadas por cromatografia gasosa.

Os pesquisadores concluíram que a adição de cimento para as lamas oleosas resultou em maior quantidade lixiviada de n-alcanos, em todos os casos, comparados com os de resíduos não tratados. Concluíram também que o cimento I (Portland) foi mais eficaz que o cimento II para acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fluoranteno pireno, benzo [a] antraceno, criseno, fluoranteno benzo [b], benzo [a] pireno e indeno [1,2,3 - c, d pireno]. As amostras E/S com o cimento II lixiviados quantidades mais elevadas de

HPAs. Apenas 4 dos 16 HPAs compostos medidos neste estudo apresentaram redução de lixiviação com a utilização de cimento II como agente de estabilização. Estes compostos foram naftaleno, fenantreno, fluoranteno benzo [k] e dibenzo [a, h] antraceno. A lixiviação do antraceno foi reduzida com a adição dos dois tipos de cimento.

Leonard e Stegemann (2009) estudaram a eficácia do cimento Portland, com a adição de cinzas de carbono (HCFA) para a melhoria da lixiviabilidade relacionada a E/S de cascalhos de perfuração de petróleo, mesclados de fluidos de perfuração usados como lubrificantes e refrigerantes durante a perfuração de petróleo e pequenos pedaços de formação rochosa. Os pesquisadores avaliaram três fatores: i) Aglomerantes, em dois níveis: somente cimento Portland e cimento Portland acrescido de cinzas (1:1); ii) Razão resíduo/aglomerante estudados em três níveis: 0:1, 1:4 e 3:2 e iii) Tempo de cura, em três níveis: 7, 28 e 56 dias.

Os pesquisadores realizaram ensaios de capacidade de neutralização ácida, lixiviação e cloretos e concluíram que a HCFA melhorou a imobilização de contaminantes orgânicos, visto que foi o fator mais efetivo na redução da lixiviação de hidrocarbonetos, e pode representar um aglutinante de baixo custo para a E/S de resíduos orgânicos.

Knop et al. (2004) realizaram ensaios de resistência à compressão em amostras de solo residual de arenito contaminado por óleo diesel (contaminação por hidrocarbonetos) e utilizaram o tratamento E/S, através da adição de cimento Portland CP V ARI. Foram utilizadas quantidades de cimento entre 0 e 50% em relação à massa do solo e 0 a 100% de óleo diesel em relação à massa total de líquidos. Foram usados tempos de cura entre 3 e 7 dias.

Os resultados de Knop et al. (2004) mostraram uma tendência a perda de resistência do material E/S com o aumento da quantidade de óleo contida no solo. O aumento de resistência do terceiro ao sétimo dia variou de 9,5 a 33,9%, dependendo da quantidade de cimento adicionada e da quantidade de óleo.

Koike (2004) utilizou a metodologia do HTP gravimétrico para avaliar o melhor solvente (diclorometano, n-hexano e diclorometano/n-hexano na proporção 1:1) e o melhor tempo para extração de hidrocarbonetos de petróleo (4, 8 e 12 horas). Observou que, mesmo não havendo estatisticamente diferença significativa entre os tempos, a extração em 8 horas demonstrou ser a mais indicada por possuir o menor desvio padrão. Observou ainda que, mesmo não havendo estatisticamente diferença significativa entre

os solventes, o diclorometano/n-hexano é o mais indicado por extrair maiores concentrações de óleos e graxas entre os solventes, nos tempos 4, 8 e 12 horas.

Oliveira (2003), através da E/S para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizou solo argiloso e bentonita e observou o melhoramento das características físicas do resíduo pela adição tanto do solo argiloso (caulinita) quanto da bentonita comercial (vermiculita).

O objetivo era avaliar o desempenho de dois tipos de materiais argilosos (solo argiloso e bentonita), na retenção de elementos orgânicos e inorgânicos presentes no resíduo borra de petróleo, a fim de reduzir o potencial poluidor do mesmo, garantindo assim maior segurança para disposição em aterros industriais. Para isso, a pesquisadora usou razões de misturas diversas (OLIVEIRA, 2003).

A Tabela 2 mostra as razões de mistura e seus respectivos valores em massa:

Tabela 2: Razões de mistura resíduo/agentes solidificantes

Razão de mistura Resíduo/agentes solidificantes	Resíduo (g)	Argila ou bentonita (g)	Cal (g)	Produto E/S (g)
80/20-Res/Solo Argiloso	800	200	-	1000
70/30-Res/Solo Argiloso	700	300	-	1000
60/40-Res/Solo Argiloso	600	400	-	1000
50/50-Res/Solo Argiloso	500	500	-	1000
40/60-Res/Solo Argiloso	400	600	-	1000
80/20-Res/Bentonita	800	200	-	1000
70/30-Res/Bentonita	700	300	-	1000
60/40-Res/Bentonita	600	400	-	1000
50/50-Res/Bentonita	500	500	-	1000
40/60-Res/Bentonita	400	600	-	1000
60/20/20-Res/Sol. Arg/Cal	600	200	200	1000
50/30/20-Res/Sol. Arg/Cal	500	300	200	1000
40/40/20-Res/Sol. Arg/Cal	400	400	200	1000

Fonte: OLIVEIRA (2003)

Neder (1998) utilizou a tecnologia de encapsulamento de resíduos para tratar borra de petróleo, adicionando de 15 a 25% de complexos argilominerais (CAMs). A

pesquisadora realizou ensaios relacionados à imobilização dos contaminantes: lixiviação e solubilização e determinação de óleos e graxas dos extratos lixiviado e solubilizado.

Neder (1998) relatou eficiências de 99% de retenção de óleos e graxas presentes na borra de petróleo utilizando CAMs nacionais.

Gitipour et al. (1997) investigaram as interações entre argilas e compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) presentes em um solo contaminado.

O estudo de Gitipour et al. (1997) avaliou a capacidade de adsorção de dois tipos de bentonita (ordinária e organofílica), como pré-tratamento antes do processo de E/S à base de cimento. Considerando as amostras solidificadas somente com a adição de cimento, verificou-se um quase imperceptível melhoramento (14%) na imobilização dos compostos BTEX na mistura. Resultados similares foram obtidos para as amostras solidificadas com bentonita ordinária, indicando uma redução de 16% sobre as amostras de solo contaminadas. No entanto, amostras preparadas com bentonita organofílica imobilizaram em média 81, 87 e 92% dos compostos BTEX para as respectivas razões bentonita/solo contaminado 8, 15 e 30%.

## Capítulo 3

### 3. Materiais e Método

#### 3.1. Infra-estrutura

O trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos – Labger, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UA EQ, localizada na Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, no Centro de Ciências e Tecnologia - CCT, da cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil.

A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas: planejamento experimental, preparação dos corpos de prova, realização de ensaios, análise estatística dos dados e avaliação de eficiência do processo.

#### 3.2. Materiais

Neste trabalho estão foram utilizados os materiais relacionados a seguir:

##### *- Drogarias e reagentes*

- Água destilada
- Ácido acético glacial – CAS n° 64-19-7
- Ácido sulfúrico PA – CAS n° 7664-93-9
- Ácido clorídrico PA – CAS n° 7647-01-0
- Sulfato de magnésio monohidratado – CAS n° 14168-73-1
- n-hexano – CAS n° 110-54-3

##### *- Equipamentos e vidrarias:*

- Agitador magnético, balança analítica digital, dinamômetro, banho-maria, manta aquecedora, destilador de água, estufa, mufla, papel de filtro, pHmetro digital, agitador rotatório de frascos, aparelho soxhlet capacidade 500 ml, cartucho de celulose, lã de vidro, funil, becker, proveta, pipeta, bastão de vidro, pedras de ebulição, vidro relógio, cápsulas de porcelana, almofariz, funil de separação.

### - Aglomerantes e Resíduos

- O Cimento Portland usado foi do tipo: CP II-F32. O Cimento Portland CP II F 32 - Aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, uma quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, sendo permitido durante a moagem a adição a esta mistura materiais pozolânicos. A sigla F 32 significa que o cimento tem *filler*, que é a adição de calcário moído.
- A Argila organofílica usada foi da marca Brasgel, adquirida junto à Indústria Bentonit União Nordeste (Campina Grande – PB).
- A Borra oleosa de petróleo *in natura* usada neste trabalho foi coletada do fundo de tanque de armazenamento de refinaria de petróleo. A borra foi adquirida junto a Empresa CINAL – Companhia Alagoas Industrial.

### 3.3. Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial  $2^k$  com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). No planejamento  $2^k$ ,  $k$  representa o número de fatores e 2 representa o número de níveis.

Os fatores adotados foram: A – Porcentagem de borra oleosa e B – Temperatura de cura. Para o fator A, porcentagem de resíduo, foram usados os níveis 10 e 20 codificados para baixo (-) e alto (+), respectivamente. Para o fator B, temperatura de cura, foram usados níveis 0 e 40°C, codificados nos níveis baixo (-) e alto (+), respectivamente.

O objetivo de usar diferentes temperaturas foi devido a sua influência na lixiviação dos contaminantes. Em resíduos de origem inorgânica, temperaturas baixas aumentam a lixiviação dos contaminantes (JANUSA et al., 1998). Neste trabalho, foi avaliado a influência da temperatura na lixiviação de materiais orgânicos.

O experimento teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre a porcentagem de borra oleosa e a temperatura de cura, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA.

A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 3, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, é

possível identificar as melhores respostas dos fatores, tais como teor de óleos e graxas, resistência à compressão, umidificação e secagem e absorção de água.

Tabela 3 – Matriz: Sinais e fatores do experimento

Tratamento	Fator %borra	Fator Temperatura de cura (T)	Interação %borraxT	Nível do fator %borra	Nível do fator T(°C)	Variável Resposta (VR)
T01	-	-	+	10	0	Y <sub>1</sub>
T02	+	-	-	20	0	Y <sub>2</sub>
T03	-	+	-	10	40	Y <sub>3</sub>
T04	+	+	+	20	40	Y <sub>4</sub>
T05	0	0	0	15	20	Y <sub>5</sub>
T06	0	0	0	15	20	Y <sub>6</sub>
T07	0	0	0	15	20	Y <sub>7</sub>

Uma preocupação no uso do planejamento  $2^k$  é a suposição da linearidade nos efeitos dos fatores. O planejamento  $2^k$  trabalha bem quando a suposição de linearidade se mantiver aproximada. Logo, a adição do PtCt será utilizado para ampliar o número de níveis em  $2^k$ , ou seja, passar de 2 para 3 níveis, se for necessário. Os pontos centrais são adicionados em replicata, pois estes não repercutem nas estimativas dos efeitos em um planejamento. Assim, os experimentos são realizados sem repetições nos pontos fatoriais, somente nos pontos centrais, reduzindo o número de ensaios e, conseqüentemente, reduzindo gastos, utilizando-se o mesmo intervalo de confiança (MONTGOMERY, 1996).

O ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores. Portanto, para o fator porcentagem de borra oleosa, o ponto central adotado foi 15%. Para o fator temperatura de cura, o ponto central usado foi 20°C. Os pontos centrais são codificados como 0 (zero) (Tabela 1).

Utilizou-se o *Software Minitab 15.0*. Este software está sendo cada vez mais utilizado, pois é de fácil manuseio além de incorporar uma série de recursos de manipulação de dados, de controle de qualidade, projeto de experimentos (DOE), análise de confiabilidade, de confecção de gráficos e de rotinas de análise estatística que irão satisfazer às necessidades desse trabalho (MINITAB 15.0, 2006).

O tempo de preparação das amostras é importante por influir na resistência à compressão de materiais E/S. Com a elevação do tempo de preparação há aumento da

resistência à compressão (BRITO, 2007), portanto, o tempo de preparação utilizado foi de 14 dias, conforme Protocolo de Avaliação de Materiais E/S (BRITO, 2007).

### 3.4. Preparação dos corpos de provas

Os corpos de provas foram preparados seguindo as etapas propostas pela ABNT (1996) - NBR 7215 e utilizando o Protocolo de avaliação de materiais E/S (BRITO, 2007) (Figura 7):

- Inicialmente os aglomerantes são pesados separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01 g; Em seguida a borra oleosa de petróleo (contaminante) é, também, pesada em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;
- O aglomerante e contaminante são colocados em uma cuba e misturados com velocidade baixa por dois minutos, registrando a hora em que o aglomerante foi posto em contato com a água de mistura. A partir do contato entre os aglomerantes com água inicia-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de provas;
- Em seguida o contaminante e aglomerante são homogeneizados em presença de água de forma que se obtenha uma massa homogênea; Os corpos de provas são colocados no interior dos moldes cilíndricos e deve ser bem compactada para evitar a formação de vazios no interior dos moldes;
- Em seguida eles ficam em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta e posterior desmolde. Placas de vidros retangulares de 70 mm por 100 mm de aresta e de no mínimo 5 mm de espessura são colocadas para evitar perda de água por evaporação;
- O tempo de preparação da amostra está relacionado com o tempo compreendido entre a adição dos aglomerantes e contaminantes e a realização dos ensaios.

A Figura 7 mostra a sequência de preparação dos corpos de prova. A Figura 7(a) apresenta o aglomerante (cimento CII + argila organofílica), a borra oleosa de petróleo e a água destilada (água de mistura). A Figura 7(b) mostra a massa homogênea formada a partir da mistura entre o aglomerante, o contaminante e a água destilada. A Figura 7(c) mostra a massa preparada já acondicionada nos moldes cilíndricos. A Figura 7(d) mostra os corpos de prova desmoldados, no decorrer do tempo de cura, para posterior realização dos ensaios.



Figura 7: Confeção dos corpos de prova  
Fonte: LABGER

### 3.5. Amostragem de Resíduos Sólidos

Para as análises que avaliam os critérios de integridade e durabilidade do material E/S (RC, CAA e U/S), os corpos de prova são utilizados na forma monolítica, ou seja, inteiros, sem quebras ou rupturas, na forma e na medida indicadas pela ABNT (1996) - NBR 7215, descrita no item anterior.

Para determinação do teor de umidade, sólidos totais, fixos e voláteis, além de determinação de óleos e graxas e HTP gravimétrico, em que se necessite uma menor granulometria, trituração ou pulverização, faz-se necessário uma técnica de amostragem de resíduos sólidos onde se consiga obter uma amostra homogênea e representativa.

A ABNT (2004) - NBR 10007 define amostra homogênea como “amostra obtida pela melhor mistura possível das alíquotas dos resíduos” e amostra representativa como “parcela do resíduo a ser estudada, obtida através de um processo de amostragem, e que, quando analisada, apresenta as mesmas características e propriedades da massa total do resíduo”.

Para resíduos sólidos, esta homogeneização deve ser obtida por quarteramento. O quarteramento foi executado da seguinte forma (ABNT, 2004 - NBR 1007):

Um corpo de prova foi triturado e, em seguida, homogeneizado; a amostra foi dividida em quatro partes iguais; foram tomadas duas partes opostas entre si para constituir uma nova amostra e descartadas as partes restantes. As partes não descartadas foram misturadas totalmente e o processo de quarteamento foi repetido até que se obtivesse o volume desejado.

### **3.6. Análise de Integridade e Durabilidade e Imobilização dos Contaminantes**

Neste trabalho, para avaliar os materiais E/S foi utilizado o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S proposto por Brito (2009).

O Protocolo apresenta-se como uma ferramenta para avaliar a integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes (Figura 8), além de mostrar as rotas de disposição dos resíduos tratados por E/S.

#### **3.6.1. Integridade e durabilidade**

Os ensaios de integridade/durabilidade são os seguintes: resistência à compressão (RC), capacidade de absorção de água (CAA) e umidificação/secagem (U/S).

A análise de RC foi conforme ABNT (1996) - NBR 7215 do setor cimento e concreto, específica para avaliar cimento Portland. O ensaio de RC é usado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica, antes da imersão do material em água e após imersão em água.

Segundo Brito (2007), dependendo da resistência mecânica do material E/S, este pode ser usado como: material para execução de obras de alvenaria sem função estrutural, como material de cobertura, pavimentação em obras de rodovias, uso em cerâmica vermelha (tijolos maciços, blocos cerâmicos e telhas) e fabricação de artefatos de concreto.

No ensaio de RC são utilizados corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, em que os mesmos são postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa de maneira que fique rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento. A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova, deve ser equivalente a  $0,25 \pm 0,05$  MPa/s.

## Fluxograma de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação de Resíduos

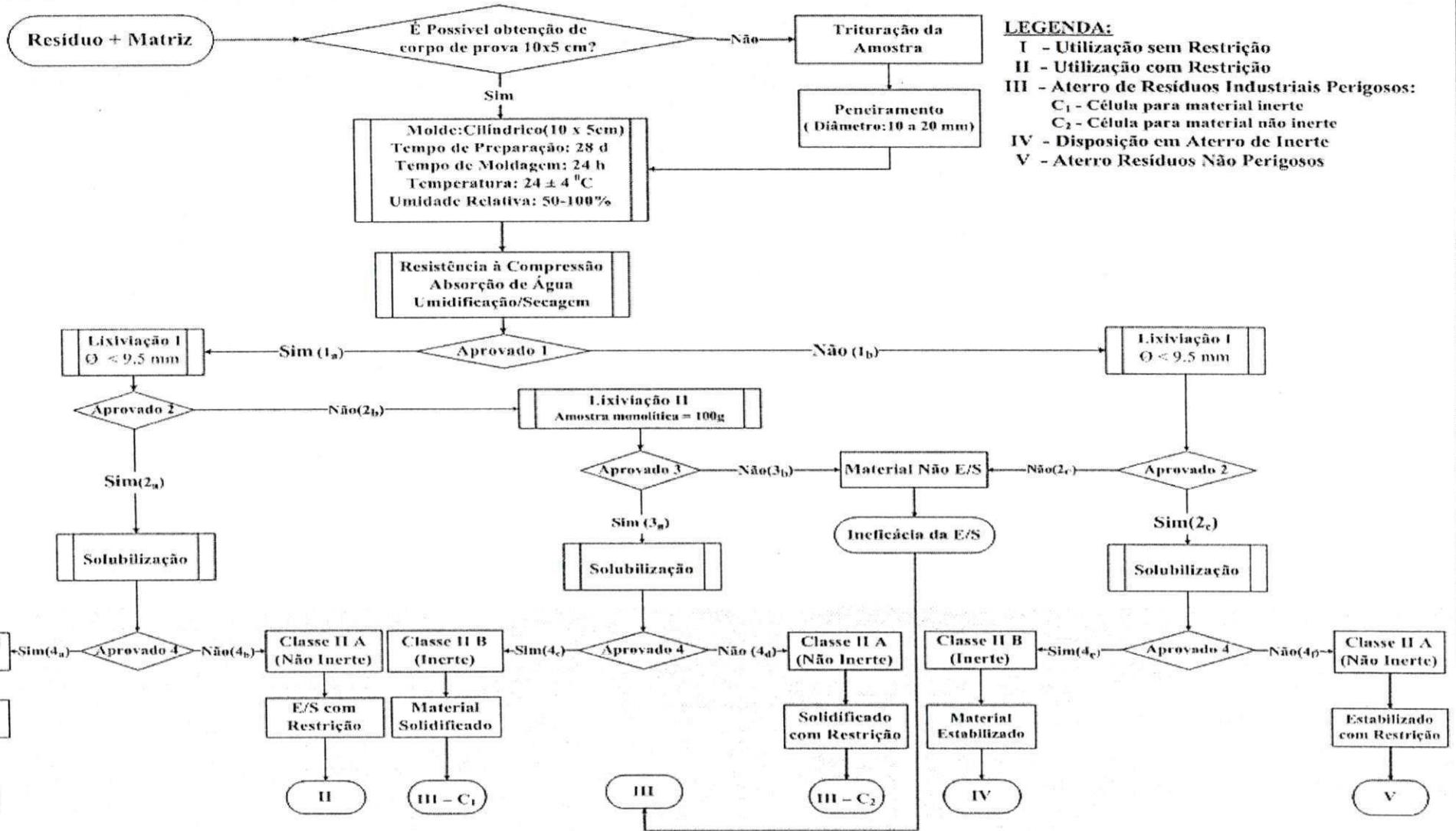


Figura 8: Fluxograma do Protocolo de Avaliação de Materiais E/S.  
 Fonte: BRITO, 2007

O ensaio de RC foi realizado no Laboratório de Reciclagem de Resíduos Sólidos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), conforme Norma ABNT, 1996 - NBR 7215.

O ensaio de CAA foi realizado conforme ABNT (1987) - NBR 9778: “*Argamassa e concreto endurecidos: Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica*”, que avalia a porosidade do material endurecido ou E/S. O ensaio recomenda que se deva trabalhar com corpos de provas condicionados em estufa a 103°C e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1. Após pesagem das amostras elas devem ser enviadas para estufa a 103°C por 24 horas. Posteriormente as amostras devem ser imersas em água a 23°C por períodos de 24, 48 e 72 horas. O resultado é expresso em % conhecendo-se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em estufa.

O ensaio de U/S consiste em simular e avaliar o material resultante do procedimento de E/S, em relação à sua capacidade em resistir às variações de mudanças de estado, ou seja, umidificação do material com água a  $22 \pm 3^\circ\text{C}$  e secagem a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ , visando avaliar a durabilidade a longo prazo e a perda de massa após sucessivos períodos de umidificação/secagem. Neste caso, a amostra é umidificada com água e posteriormente submetida à secagem (BRITO, 2007).

### 3.6.2. Sólidos e suas frações

A determinação dos sólidos totais, fixos e voláteis permite verificar o teor de matéria orgânica presente no resíduo, bem como os elementos que não se volatilizam à temperatura de 550°C. Utilizou-se o método gravimétrico Standard Methods (1998):

Inserir três cápsulas de porcelana limpas no forno mufla por 1 hora, para eliminação total da umidade; Colocar para equilibrar a temperatura no dessecador; Pesar as cápsulas na balança, e adicionar aproximadamente 25 gramas de resíduo em cada uma delas; Deixar secar em estufa por 24 horas à temperatura de 103-105°C; Retornar o resíduo ao dessecador até esfriar, e pesar novamente; Levar o resíduo para incinerar à temperatura de 550°C no forno mufla por 1 hora; Esfriar a amostra no dessecador, e pesar novamente, calculando o resultado a partir das seguintes expressões:

$$\text{SólidosTotais(\%)} = \left[ \frac{(A - B)}{(C - B)} \right] * 100 \quad (9)$$

$$\text{Sólidos Voláteis(\%)} = \left[ \frac{(A - D)}{(A - B)} \right] * 100 \quad (10)$$

$$\text{Sólidos Fixos(\%)} = \left[ \frac{(D - B)}{(A - B)} \right] * 100 \quad (11)$$

Onde:

A : peso da amostra seca + cápsula

B : peso da cápsula

C : peso da amostra úmida + cápsula

D : peso do resíduo calcinado + cápsula

Em especial, no caso de resíduos orgânicos é importante que se analise a parcela de fração orgânica através da determinação da parcela volátil (OLIVEIRA, 2003).

### 3.6.3. Imobilização dos Contaminantes

Para avaliar a imobilização dos contaminantes, foi utilizado o ensaio de lixiviação. Os dados obtidos foram comparados com os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Esses requisitos foram fixados pela ABNT (2004) - NBR 10.005 visando diferenciar os resíduos classificados pela ABNT (2004) - NBR 10.004 como classe I - perigosos e classe II - não perigosos (ABNT, 2004 - NBR 10.005).

A mesma norma define lixiviação como sendo o processo para a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator.

Para o ensaio de lixiviação, uma amostra representativa de 100 g (base seca) foi colocada em frasco de 2000 ml com água destilada, deionizada e isenta de matéria orgânica mais solução lixivante (ácido acético glacial e água). Em seguida a solução foi submetida à agitação em equipamento rotatório (Figura 9) com 30 rotações por minuto, relação líquido-sólido (L/S) igual à 20:1 e tempo de contato com o meio lixivante igual a  $18 \pm 2$  horas.



Figura 9: Agitador rotatório de frasco  
Fonte: LABGER

Os extratos dos lixiviados foram utilizados nas análises de óleos e graxas, conforme procedimento da CETESB descrito a seguir no item 3.7.2, cujos resultados foram comparados com o limite previsto pela resolução do CONAMA nº 20/86 para efluentes de qualquer fonte poluidora.

Para efeito de classificação de resíduos, os dados obtidos foram comparados com aqueles constantes no anexo G da ABNT (2004) - NBR 10.004 (Norma de Classificação de Resíduos Sólidos) e Brito (2007).

### **3.7. Determinação de Óleos e Graxas na borra oleosa**

#### **3.7.1. Determinação de Óleos e Graxas em Base Seca**

Utilizou-se o Procedimento do Método C da extração em Soxhlet, modificado, o qual se aplica a lodos e outras amostras sólidas ou semi-sólidas (CETESB L5.142).

Num becker de 150 ml pesa-se aproximadamente 20 g de lodo (precisão  $\pm 0,5$  g); adiciona-se HCl concentrado até  $\text{pH} = 1$  e em seguida adiciona-se 25 g de sulfato de magnésio heptahidratado seco em estufa. Mistura-se bem com uma bagueta e espalha-se pelas paredes do becker; A mistura deve ficar em repouso por 15-30 minutos. O material solidificado foi removido e triturado em almofariz e o pó transferido para o cartucho de extração. Foi recolhido o material ainda retido no becker e no almofariz com papel filtro molhado em solvente e colocado também no cartucho; o material do cartucho foi coberto com lã de vidro e extraído em soxhlet com 250 ml de solvente em balão tarado, a 20 ciclos/hora (Figura 10). O frasco e a lã de vidro foram lavados com solvente; o solvente deve ser destilado e recolhido. O balão foi esfriado em dessecador

por 30 minutos exatamente e pesado; Em separado, determina-se a porcentagem de sólidos secos da amostra. O cálculo da porcentagem de óleos e graxas é dado pela expressão:

$$\text{ÓleosGraxas(\%)} = \left[ \frac{(A - B) * 100}{C * D} \right] \quad (12)$$

Onde:

A: peso do balão com resíduos de óleos e graxas, g;

B: peso do balão vazio, g;

C: quantidade de borra em g;

D: teor de sólidos totais = % sólidos totais/100

A Figura 10 mostra o aparelho extrator Soxhlet que é composto por 3 peças: um balão volumétrico que contém o solvente e que, ao fim de cada ciclo, recebe o extrato; a câmara de extração, onde é colocado o cartucho de extração contendo a amostra; e o condensador do solvente acoplado à câmara de extração.



Figura 10: Extrator Soxhlet  
Fonte: LABGER

### 3.7.2. Determinação de Óleos e Graxas a partir do Extrato Lixiviado

Utilizou-se o procedimento do Método A (gravimétrico) aplicado a águas naturais (de abastecimento, de rios e de represas), em que a quantidade de poluentes é aparentemente pequena (CETESB L5.142):

Ajustar o pH da amostra para  $\text{pH} < 2$  dentro do próprio frasco de coleta; Transferir 1 litro de amostra para o funil de separação; Lavar o frasco de coleta com 15 ml de hexano, e acrescentar esta porção ao funil; Adicionar mais 25 ml de hexano ao funil e agitar por 2 minutos (a); Esperar que as duas camadas se separem e recolher a porção da amostra numa proveta (b); Filtrar a porção que contém o solvente em papel filtro, adaptado em funil raiado, recolhendo o filtrado em balão tarado (precisão  $\pm 0,0001$ ) (c); Voltar a porção de amostra para o funil de separação, lavando a proveta com 15 ml de solvente e acrescentar esta porção ao funil (d); Repetir os itens a, b, c e d; Após lavar o funil de separação com 20 ml de hexano e filtrar esta porção recolhendo-a no balão tarado; Lavar o papel filtro duas vezes com porções de 5 ml de solvente, recolhendo estas porções no balão tarado; Destilar e recolher o solvente, para posterior recuperação, até que restem cerca de 10 ml apenas, em banho maria a  $70^{\circ}\text{C}$ ; Desconectar o condensador, deixando evaporar completamente estes 10 ml; Esfriar o balão em dessecador por 30 minutos exatamente e pesar (precisão  $\pm 0,0001$ )g; Efetuar uma prova em branco, evaporando um volume de solvente (100 ml) em balão tarado.

O cálculo de Óleos e Graxas é dado pela expressão:

$$\text{ÓleosGraxas}(\text{mg} / \text{L}) = \left[ \frac{(A - B)}{1} \times 1000 \right] - C \quad (13)$$

Onde:

A: peso do balão com resíduos de óleos e graxas, mg;

B: peso do balão vazio, mg;

C: valor da prova em branco, mg/l.

A Figura 11 mostra a extração de Óleos e Graxas a partir do extrato lixiviado, utilizando-se o funil de separação.

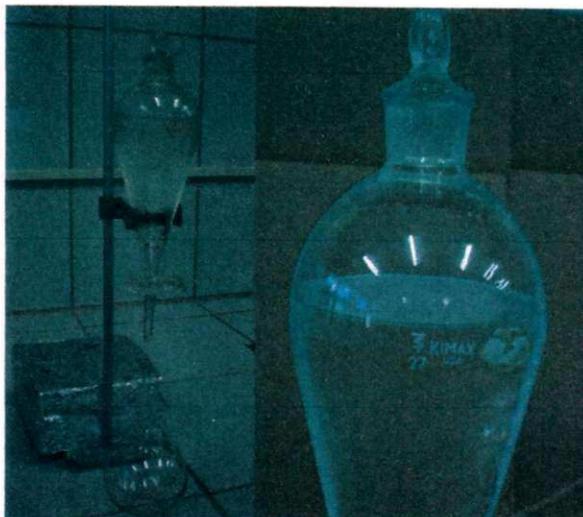


Figura 11: Funil de separação para extração de Óleos e Graxas  
Fonte: LABGER

### 3.8. Hidrocarbonetos Totais de Petróleo Gravimétrico

No método HTP gravimétrico é utilizada a extração em Soxhlet, processo eficiente de extração comumente utilizado para compostos semivoláteis. O método é o mesmo descrito no item 3.5 para determinação de óleos e graxas. No entanto a concentração de HTP será calculada pela expressão (2).

A fração do peso seco aplicado à amostra é calculada da seguinte forma:

$$FPS_{amostra} = \frac{AS(g)}{AU(g)} \times 100 \quad (14)$$

Onde:

$FPS_{amostra}$ : fração do peso seco aplicado à amostra

AS: amostra seca

AU: amostra úmida

### 3.9. Cálculo da Eficiência de Retenção

A retenção dos contaminantes será determinada em função das massas e concentrações dos resíduos e aglomerantes conforme a expressão 15. O objetivo será avaliar e comparar se as massas dos agentes influenciam na eficiência de retenção dos contaminantes:

$$[X]_{\text{Eficiência Retenção(\%)}} = \left[ 1 - \left( 1 + \frac{RS}{Aglom} \right) \times \frac{[y]_{\text{Tratado}}}{[z]_{\text{Bruto}}} \right] \times 100 \quad (15)$$

Onde:

[X]: Eficiência de retenção (%)

RS: Massa do resíduo sintético ou contaminante (kg)

Aglom: Massa do aglomerante (kg)

[y] Tratado: Concentração do extrato lixiviado do material tratado ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

[z] Bruto: Concentração do extrato lixiviado do resíduo bruto ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

Observação:

A concentração do extrato lixiviado em  $\text{mg.kg}^{-1}$  foi obtida após a determinação do contaminante em  $\text{mg.L}^{-1}$  e a sua relação com a massa da amostra e o volume da solução lixiviante. A massa da amostra será aquela do ensaio de lixiviação de acordo com a expressão 16.

$$[\text{mg.kg}^{-1}] = \text{mg.L}^{-1} \times \text{L.kg}^{-1} \quad (16)$$

### 3.10. Análise Estatística dos Dados

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, será realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance - ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; MONTGOMERY, 1996).

Neste caso, a idéia é realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo -  $QM_R$ ) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos -  $QM_{\text{Trat}}$ ). O teste baseia-se em duas hipóteses:

- $H_0$ : Não existe efeito principal dos fatores, interação e curvatura (médias são iguais);
- $H_a$ : Existe pelo menos um efeito principal dos fatores, interação e curvatura (médias são diferentes).

De maneira formal, o teste de hipóteses para 2 fatores A e B tem três hipóteses nulas ( $H_0$ ) e uma alternativa ( $H_a$ ).

$H_0$ : Não há efeito principal do fator Temperatura (T);

$H_0$ : Não há efeito principal do fator % de borra;

$H_0$ : Não há interação dos efeitos T e % de borra;

$H_a$ : Há efeito em pelo menos um dos 3 casos citados anteriormente.

Foi aplicado o teste P para comparar as médias. São testes a partir da ANOVA. Se o valor de  $P \leq 0,05$ , as médias dos fatores ou interação são diferentes, ou seja, houve efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta. Se o valor de  $P > 0,05$ , as médias dos fatores ou interação não são diferentes. Isto é, não haverá efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciaram na variável resposta.

A Tabela 4 mostra a saída do software Minitab para Anova (Análise de Variância).

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P <sup>1 e 2</sup>
Efeitos principais	2	SQ <sub>efeitos principais</sub>	QM <sub>efeitos principais</sub>	-
Interação AB	1	SQ <sub>interação</sub>	QM <sub>interação</sub>	-
Curvatura	1	SQ <sub>curvatura</sub>	QM <sub>curvatura</sub>	-
Erro residual	2	SQ <sub>erro residual</sub>	QM <sub>erro</sub>	
Total	6	SQ <sub>total</sub>	-	
$R^2$	$R^2_{max}$	R		

1: Efeito Significativo ( $p \leq 0,05$ ); 2: Efeito Não Significativo ( $p > 0,05$ ); G.L: Graus de liberdade;

$R^2$ : Coeficiente de Determinação

O coeficiente de determinação é calculado usando a expressão 17. Ela representa a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados.

$$R^2 = \frac{SQ_{Efeito\ principal}}{SQ_{Total}} \quad (17)$$

O coeficiente de correlação (R) é calculado usando a expressão  $R = \sqrt{R^2}$ . Ela representa a correlação entre as variáveis. O valor de R varia entre -1 e 1 e quanto mais próximo de 1 significa melhor resultado. O valor -1 indica uma correlação linear negativa e o valor 1 indica uma correlação linear positiva. É um número usado para classificar a correlação da seguinte forma:

- R = 1 à Perfeita
- R = 0,75 à Forte
- R = 0,5 e < 0,75 à Média
- R < 0,5 à Fraca
- R = 0 à Inexistente

A porcentagem máxima de variação explicável é calculada usando a expressão 18. Ela representa o máximo de variação que o modelo explica. Este valor deve ser comparado com o valor explicado pelo modelo ( $R^2$ ).

$$R^2 \max = \frac{SQ_{Total} - SQ_{Puro\_erro}}{SQ_{Total}} \quad (18)$$

### 3.11. Modelo: Fatorial $2^k$ com adição de PtCt

No planejamento fatorial  $2^2$  com adição de 3 PtCt, o modelo que pode ser adotado é o apresentado na expressão 19 admitindo-se que as superfícies de resposta sejam uma função quadrática dos fatores:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \times \%Res + \beta_2 \times T + \beta_3 \times \%Res \times T + \beta_4 \times T^2 + \beta_5 \times \%Res^2 + \varepsilon \quad (19)$$

Onde  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  e  $\beta_5$  são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que %Res e Aglom representam os fatores adotados e o termo quadrático, a curvatura.

Logo:

Y : Variável resposta;

$\beta_0$  : Média geral modelo;

$\beta_1$  : Coeficiente do modelo referente à percentagem de resíduo;

$\beta_2$  : Coeficiente do modelo referente à temperatura de cura;

$\beta_3$  : Coeficiente do modelo referente à interação entre a percentagem de resíduo e a temperatura de cura;

$\beta_4$  e  $\beta_5$ : Coeficientes Quadráticos

$\varepsilon$ : Erro experimental.

No planeamento fatorial com adição de ponto central, o objetivo é identificar a curvatura. Se houver curvatura, deverá ser usado o modelo quadrático, caso contrário, os dados ajustam-se ao modelo linear.

### 3.12. Cálculo do Balanço de Massa dos Contaminantes

O balanço de massa será realizado para determinar a atenuação em cada tratamento após a E/S em termos da massa de aplicação, lixiviação e acumulação da borra oleosa de petróleo (BRITO, 1999; LEITE, 1997).

O balanço de massa será calculado aplicando a expressão 20 para os tratamentos utilizados na E/S, para o teor de Óleos e Graxas:

$$\text{Massa (Atenuada)} = \text{Massa (Aplicada)} - \text{Massa (Lixiviada)} \quad (20)$$

Onde:

Massa (Atenuada): massa de Óleos e Graxas atenuada após E/S;

Massa (Aplicada): massa aplicada de Óleos e Graxas antes do tratamento;

Massa (Lixiviada): massa de Óleos e Graxas lixiviada (não fixada) após E/S.

## Capítulo 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. Caracterização da borra oleosa de petróleo

A caracterização da borra oleosa de petróleo foi realizada usando o método HTP e teve como objetivo a classificação da borra segundo a ABNT (2004) - NBR 10004 – “Classificação de resíduos”.

A análise dos extratos lixiviados da borra de petróleo revelou a presença de metais de transição, leves, pesados e alcalinos terrosos.

Os metais e seus valores quantificados, bem como o LMP para cada metal, encontram-se descritos na Tabela 5:

Tabela 5: Teor de metais na borra oleosa de petróleo – material bruto

Variáveis	Valor(mg.L <sup>-1</sup> )	Limites fixados
Bário	23,9	70mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004 <sup>(1)</sup>
Níquel	0,13	1,0 mg.L <sup>-1</sup> NT- 202 FEEMA <sup>(2)</sup>
Ferro	104,0	15,0 mg.L <sup>-1</sup> NT- 202 FEEMA
Cádmio	<0,05	0,5 mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004
Cobre	8,58	0,5 mg.L <sup>-1</sup> NT- 202 FEEMA
Cromo Total	0,24	5,0 mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004
Zinco	8,58	1,0 mg.L <sup>-1</sup> NT- 202 FEEMA
Cobalto	<0,10	1,0 mg.L <sup>-1</sup> NT- 202 FEEMA
Alumínio	58,70	3,0 mg.L <sup>-1</sup> NT- 202 FEEMA
Chumbo	0,13	1,0 mg.L <sup>-1</sup> ABNT NBR 10004, 2004

LEGENDA: <sup>(1)</sup>Anexo F da ABNT NBR 10004, 2004: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação; <sup>(2)</sup> NT – 202 R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos.

A análise da borra indica concentrações baixas dos metais comparadas aos limites fixados pela ABNT e FEEMA.

Com base na Tabela 5, os metais que ficaram acima do limite máximo permissível foram: Ferro, Cobre, Zinco, Alumínio. As concentrações de cobalto e cádmio apresentaram valores abaixo do mínimo detectável pelo equipamento.

A Tabela 6 mostra os valores de sólidos e suas frações obtidos neste trabalho e os obtidos no trabalho de Oliveira (2003).

Tabela 6: Valores de sólidos e suas frações

Parâmetro	Valor (%)	Valor (%)
	OBTIDO	OLIVEIRA, 2003
Teor Umidade	47,86	43,33
Sólidos Totais	52,13	61,28
Sólidos Totais Fixos *	65,46	63,32
Sólidos Totais Voláteis *	34,52	36,67

\* Valor referente ao teor de Sólidos Totais

Segundo Oliveira (2003), o teor de sólidos voláteis (36,67%) indica a fração de compostos orgânicos, que no caso da borra de petróleo é representado pelos hidrocarbonetos voláteis tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX) e outros hidrocarbonetos facilmente volatilizáveis à temperatura de 550°C. O elevado teor de sólidos fixos (63,32%) sugere a presença de materiais inertes, como areia e frações de argila, comuns neste tipo de resíduo.

A borra oleosa em estudo apresentou percentual de sólidos totais igual a 52,13%.

Em especial, no caso de resíduos orgânicos é importante que se analise a parcela de fração orgânica através da determinação da parcela volátil, que é um indicativo de contaminação por BTEX. O teor de 34,52% indica uma presença significativa de hidrocarbonetos voláteis.

#### 4.2. Sólidos e frações nos Tratamentos

A Tabela 7 mostra os percentuais de umidade, sólidos totais, sólidos voláteis e fixos para todos os tratamentos, em função dos fatores percentagem de borra e temperatura de cura.

Tabela 7: Percentuais de umidade, sólidos totais, fixos e voláteis

Tratamento	%H <sub>2</sub> O	%ST	%STV	%STF
T01 <sub>T=0°C e 10%RS</sub>	18,98	81,00	8,02	91,96
T02 <sub>T=0°C e 20%RS</sub>	15,76	84,22	9,70	90,29
T03 <sub>T=40°C e 10%RS</sub>	6,90	93,10	10,24	89,75
T04 <sub>T=40°C e 20%RS</sub>	15,00	85,00	11,75	88,23
T05 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	9,50	90,48	10,11	89,87
T06 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	9,55	90,43	11,06	88,93
T07 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	10,19	89,80	9,05	90,94

O teor de sólidos é importante para que o resíduo mantenha estabilidade quando disposto em aterro. Segundo Von Sperling (1996), ao se submeter os sólidos a uma temperatura elevada (550°C), a fração orgânica é oxidada (volatilizada), permanecendo após a combustão apenas a fração inerte (não oxidada). Os sólidos voláteis representam uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, ao passo que os sólidos não voláteis (fixos ou inertes) representam a matéria inorgânica ou mineral.

Oliveira (2003) avaliou a adição de agentes solidificantes diferentes e observou o comportamento da percentagem de ST. Os resultados indicaram um aumento proporcional do teor de sólidos em relação ao aumento da adição de materiais ao resíduo. Foram utilizados bentonita, solo argiloso e solo argiloso + 20% de cal e o resíduo utilizado foi a borra de petróleo.

#### 4. 3. Integridade e durabilidade dos materiais E/S

Para ser considerado aprovado no critério de integridade/durabilidade, o material deverá ser aprovado nos três ensaios: RC, U/S e CAA. A tabela 8 mostra a classificação do material avaliado e sua possível destinação:

Tabela 8: Critérios de integridade/durabilidade e limites permissíveis

Critérios de Avaliação	Material E/S	Material E/S c/ restrição	Material Solidificado	Material Estabilizado	Material Estabilizado c/ restrição
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
RC	$\geq 1$ MPa	$\geq 1$ MPa	$\geq 0,8$ MPa	$< 1$ MPa	$< 1$ MPa
CAA	$\leq 40\%$	$\leq 40\%$	$> 40\%$	$> 40\%$	$> 40\%$
U/S	$\leq 15\%$ do peso inicial	$\leq 15\%$ do peso inicial	$> 15\%$ do peso inicial	$> 15\%$ do peso inicial	$> 15\%$ do peso inicial

LEGENDA: (I) Utilização sem restrição, (II) Utilização com restrição, (III) Aterro de resíduos industriais perigosos, (IV) disposição em aterro de materiais inertes e (V) Aterro de resíduos não perigosos (aterro sanitário urbano).

Fonte: BRITO (2007)

#### 4.3.1. Resistência à compressão

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão nos corpos de prova submetidos aos tratamentos. Para todos os tratamentos, os resultados foram acima do limite mínimo permissível (1MPa), indicando a boa resistência do material. A referência maior que 1MPa foi sugerida por Brito (2007) no “Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos” e é o mesmo valor adotado na Holanda e na França para materiais E/S.

Tabela 9: Resultados do ensaio de Resistência à compressão

Tratamento	% RS	Temperatura de cura (°C)	Carga de ruptura (Kgf.cm <sup>-2</sup> )	RC (MPa)
T01	10	0	460	5,02
T02	20	0	340	3,71
T03	10	40	910	9,93
T04	20	40	850	9,27
T05	15	20	390	4,26
T06	15	20	470	5,12
T07	15	20	390	4,26

Observa-se que os corpos de prova dos tratamentos T03 e T04, submetidos a uma temperatura de cura de 40°C, resistiram a uma carga maior de ruptura. Isso significa que a temperatura influencia na RC, pois quando maior a temperatura a qual os corpos de prova são submetidos, maior foi a RC. Para a RC, o uso da temperatura à 40°C melhorou a RC quando comparado com 0°C.

Observa-se ainda que à medida que aumenta o percentual de resíduo de borra, diminui a RC, corroborando com os resultados obtidos por Guimarães (2008), Prim (2004) e Sousa (2009).

Guimarães (2008) realizou ensaios de RC para materiais E/S com diferentes tempos de cura (7, 14 e 28 dias). Os menores resultados (0,1982 e 0,6900MPa) foram obtidos para os corpos de prova com maior percentual de lodo (45%), mesmo para corpos de prova com 28 dias de cura.

Da mesma forma, Prim (2004) obteve, para maiores percentuais de lodo (40%), 0,96; 3,0 e 14,67MPa para 7, 14 e 28 dias de cura, respectivamente. Enquanto que para 0% de lodo, os resultados obtidos foram 44,57; 44,27 e 48,14MPa para 7, 14 e 28 dias respectivamente.

Segundo a Tabela 1, Sousa (2009) obteve os menores resultados nos ensaios de RC (2,41 e 2,32 MPa) para os corpos de prova com os maiores percentuais de resíduo.

Brito (2007) considera que um material está estabilizado por solidificação quando ocorre uma redução da periculosidade, mobilidade e solubilidade dos seus contaminantes e há uma garantia de sua resistência à compressão e às variações de temperatura, obtendo-se melhoria da sua integridade/durabilidade.

Segundo Brito (2007), o material E/S apresentando valores superiores a 1 MPa poderá ter diversas utilizações, como materiais de base e cobertura em obras de pavimentação e como material de construção civil, como confecção de tijolos, blocos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural e ainda poderá ser disposto em aterro sanitário.

Os resultados desta pesquisa mostram que a diminuição da Temperatura afeta a RC, ou seja, diminui a RC. A diferença é mais acentuada quando comparada às Temperaturas de 0 e 40°C. Temperaturas entre 0 e 20°C apresentam RC semelhantes. Estes valores mostram que a disposição de materiais oleosos tratados por E/S em Temperatura na faixa de 40°C é mais indicada quando comparado com 0 e 20°C.

A Tabela 10 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de RC, usada para determinar ao nível de 5% de significância se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

Tabela 10 - Análise de variância (ANOVA) para RC

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	28,3754	14,1877	0,017
Interação % x T	1	0,1056	0,1056	0,580
Curvatura	1	10,1713	10,1713	0,023
Erro residual	2	0,4931	0,2465	
Total	6	39,1455		
<hr/>				
$R^2 = 72,48\%$	$R^2_{\max} = 98,74\%$	$R = 0,85$		

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,017 que é menor ou igual do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas ( $H_0$ ) e os fatores Percentagem de borra e/ou Temperatura influenciaram na variável resposta (RC).

Segundo a Tabela 10, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 72,48%, o que significa dizer que 72,48% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{\max}$ ) foi de 98,74%. Os 26,26% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso, à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, maior que 0,05 (0,580), a interação entre os fatores não influencia na variável resposta.

Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de P é menor que 0,05. Então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

A Figura 12 mostra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, em que apenas o fator temperatura foi significante.

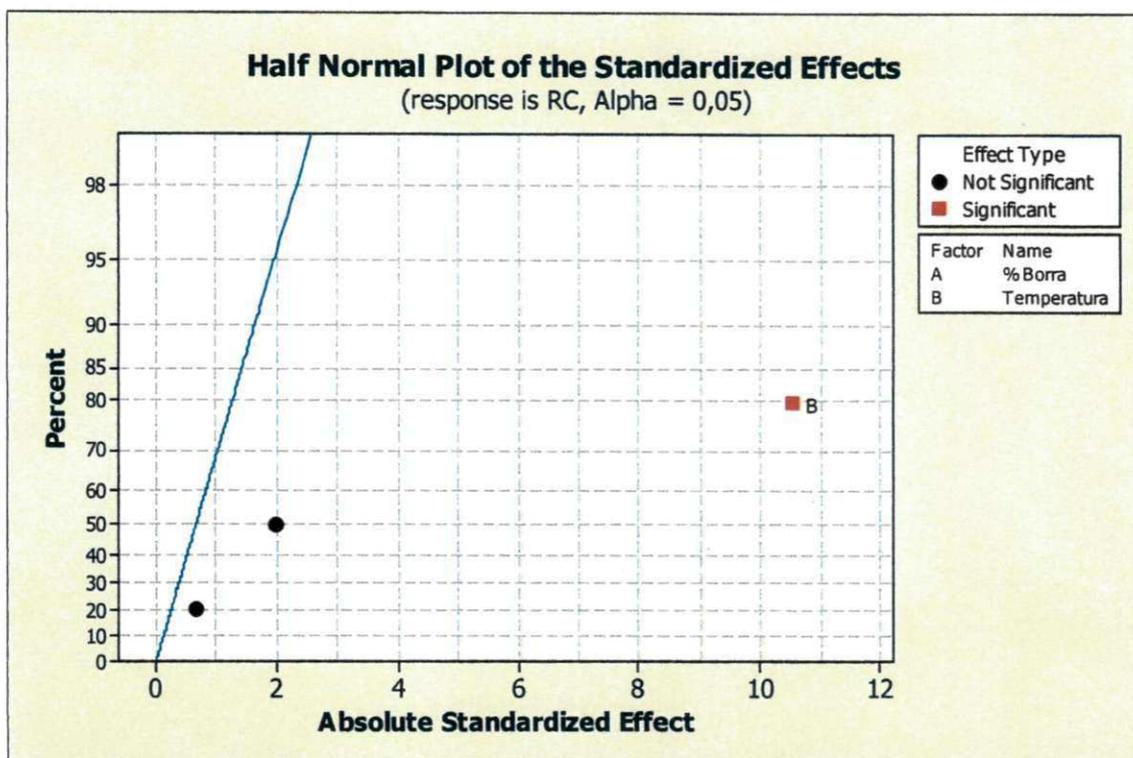


FIGURA 12: Probabilidade Normal dos efeitos para RC

A partir da ANOVA e da Figura 12 de probabilidade pode-se obter o seguinte modelo:

$$\hat{Y} (MPa) = 6,982 + 2,617 T - 2,436 CtPt^2 \quad (21)$$

Na expressão 21 apenas a temperatura influenciou na resistência à compressão. Substituindo o fator tempo (T) e o ponto central com os valores codificados +1 e 0 respectivamente pode-se estimar uma resistência à compressão igual a 9,599 MPa. Este valor é bem próximo de 9,270 MPa, que foi o valor obtido experimentalmente. Vale salientar que um modelo quadrático poderá ser utilizado. Neste caso, sugere-se que seja ampliado os níveis dos fatores realizando assim um planejamento composto central.

Os dados mostraram que a temperatura influenciou na resistência à compressão dos materiais E/S.

#### 4.3.2. Capacidade de Absorção de Água

Segundo Brito (2007), a absorção de água é inversamente proporcional à RC, ou seja, quanto maior a capacidade do corpo absorver água, menor será a resistência desse

corpo em suportar carga, rompendo-se mais facilmente e, conseqüentemente, aumenta a lixiviação.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos no ensaio de CAA.

Tabela 11: Resultados do ensaio de CAA

Tratamento	CAA (%)	LMP	Parecer
<b>T01</b> T=0°C e 10%RS	38,39	≤ 40%	<b>A</b>
<b>T02</b> T=0°C e 20%RS	47,50	≤ 40%	<b>R</b>
<b>T03</b> T=40°C e 10%RS	32,20	≤ 40%	<b>A</b>
<b>T04</b> T= 40°C e 20%RS	34,37	≤ 40%	<b>A</b>
<b>T05</b> T=20°C e 15%RS	39,13	≤ 40%	<b>A</b>
<b>T06</b> T=20°C e 15%RS	37,80	≤ 40%	<b>A</b>
<b>T07</b> T=20°C e 15%RS	32,79	≤ 40%	<b>A</b>

LEGENDA: CAA: capacidade de absorção de água; LMP: limite máximo permissível; A: aprovado; R: reprovado.

O tratamento T02, que apresentou a menor resistência (3,71 MPa) apresenta na sequência um percentual maior de CAA (47,50%). Conforme a Tabela 8, o limite permissível é  $\leq 40\%$  (ABNT NBR 9778, 1987<sub>b</sub>). Observa-se, portanto, que o aumento da CAA diminui a RC. Segundo Brito (2007), isso ocorre particularmente com materiais E/S à base de cimento, hidróxido de cálcio, bentonitas e argilas organofílicas.

Assim o tratamento T02 está reprovado, estando acima do LMP. Os valores obtidos com os demais tratamentos estão dentro do limite e, portanto, aprovados. Percentuais altos de CAA são justificados pela porosidade adquirida do corpo de prova ao ser adicionada a argila organofílica como agente aglomerante.

Guimarães (2008) obteve percentuais entre 20 e 29% de CAA e observou que, para o maior percentual de lodo e o menor tempo de cura, ocorreu o maior percentual de absorção de água.

A porcentagem de água absorvida pelo corpo de prova influencia na lixiviação. Quanto maior a absorção de água, menor à resistência à compressão e, conseqüentemente, maior a lixiviação (BRITO, 2007).

A Tabela 12 apresenta a ANOVA para a CAA.

Tabela 12 - Análise de variância (ANOVA) para CAA

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	125,125	62,563	0,152
Interação %xT	1	12,041	12,041	0,408
Curvatura	1	4,074	4,074	0,607
Erro residual	2	22,355	11,177	
<b>Total</b>	<b>6</b>	<b>163,595</b>		
$R^2=76,48\%$		$R^2_{max}= 86,33\%$	$R=0,87$	

A ANOVA apresentou o valor de P para os efeitos principais igual a 0,152 que é maior do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias não são diferentes entre si. Portanto, os fatores Percentagem de borra e Temperatura não influenciaram na variável resposta (CAA). O mesmo pode ser observado para a interação entre os fatores, onde o valor de P foi igual a 0,408.

Segundo a Tabela 12, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 76,48%, o que significa dizer que 76,48% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 86,33%. Os 9,85% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos à aleatoriedade do experimento.

Mesmo observando que, para o teste de curvatura, o valor de P foi maior que 0,05 (0,607), não foi possível apontar um modelo, uma vez que os efeitos principais e a interação entre eles não foram significativamente diferentes entre si e, portanto, não entram no modelo.

### 4.3.3. Umidificação/Secagem

A Tabela 13 mostra o resultado da U/S para os tratamentos e o limite máximo permissível a ser comparado.

Tabela 13: Resultados do ensaio de U/S

Tratamento	U/S (%)	LMP	Parecer
<b>T01</b> $T=0^{\circ}\text{C}$ e 10%RS	14,90	$\leq 15\%$	<b>A</b>
<b>T02</b> $T=0^{\circ}\text{C}$ e 20%RS	<b>21,71</b>	$\leq 15\%$	<b>R</b>
<b>T03</b> $T=40^{\circ}\text{C}$ e 10%RS	10,22	$\leq 15\%$	<b>A</b>
<b>T04</b> $T=40^{\circ}\text{C}$ e 20%RS	8,04	$\leq 15\%$	<b>A</b>
<b>T05</b> $T=20^{\circ}\text{C}$ e 15%RS	14,32	$\leq 15\%$	<b>A</b>
<b>T06</b> $T=20^{\circ}\text{C}$ e 15%RS	12,26	$\leq 15\%$	<b>A</b>
<b>T07</b> $T=20^{\circ}\text{C}$ e 15%RS	12,98	$\leq 15\%$	<b>A</b>

LEGENDA: U/S: umidificação e secagem; LMP: limite máximo permissível; A: aprovado; R: reprovado.

Após 6 ciclos alternando umidificação dos corpos de prova e sucessiva secagem, os percentuais de perda de massa para cada tratamento estão apresentados na Tabela 13. Apenas o tratamento 2 apresentou perda acima de 15% da massa inicial e, por isso, foi reprovado. Os demais tratamentos foram aprovados por estar dentro do LMP, inferior a 15%.

Segundo Brito (2007), o ensaio de umidificação/secagem consiste em simular e avaliar o material resultante do procedimento de E/S, em relação à sua capacidade em resistir às variações de mudanças de estado, ou seja, umidificação do material com água a  $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$  e secagem a  $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , visando avaliar a durabilidade ao longo prazo e a perda de massa após sucessivos períodos de umidificação/secagem. Neste caso, a amostra é umidificada com água e posteriormente submetida à secagem.

Stegmman e Cotê (1990) apresentaram um índice de 73% de aprovação no ensaio de U/S para avaliação de materiais E/S, ou seja, apresentaram percentuais de perda de massa inferiores a 15%, limite baseado no Protocolo da França e no WTC do Canadá (WTC, 1991).

No presente trabalho, o valor médio de quase todos os tratamentos estão abaixo de 15%.

A Tabela 14 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de U/S.

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) para U/S

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	89,540	44,7699	0,024
Interação %xT	1	20,205	20,2050	0,051
Curvatura	1	0,483	0,4831	0,575
Erro residual	2	2,186	1,0929	
Total	6	112,414		
$R^2=79,65\%$		$R^2_{max}=98,05\%$	$R=0,89$	

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,024 que é menor ou igual do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas ( $H_0$ ) e os fatores Percentagem de borra e Temperatura influenciaram na variável resposta (U/S).

Segundo a Tabela 14, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 79,65%, o que significa dizer que 79,65% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 98,05%. Os 18,4% restantes não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, igual a 0,051, a interação não influencia na variável resposta, pois se o valor de  $P > 0,05$ , as médias da interação são iguais, ou seja, não há efeito da interação. A curvatura mostrou-se não significativa, observa-se que o valor de P é maior que 0,05 (0,575). Então não há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o linear.

A Figura 13 mostra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, em que o fator temperatura foi significativo.

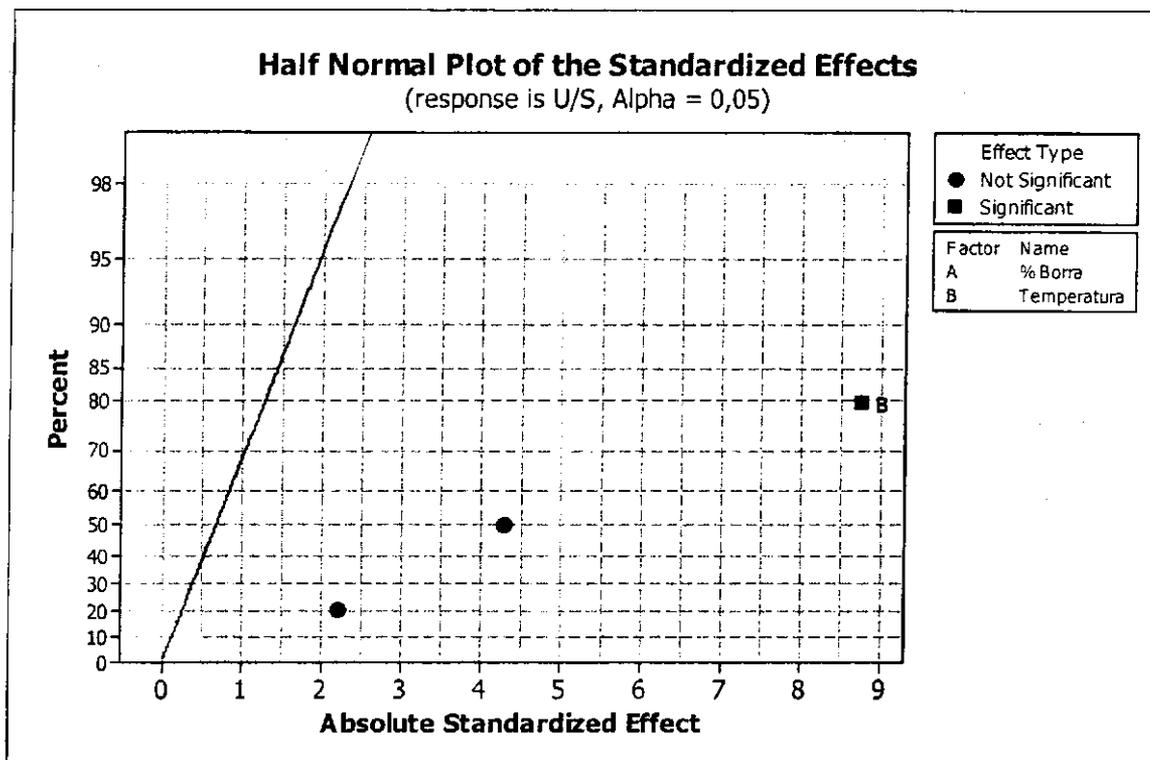


FIGURA 13: Probabilidade Normal dos efeitos para U/S

A partir da ANOVA e da Figura de probabilidade, pode-se obter o seguinte modelo:

$$\hat{Y} (\%) = 13,717 - 4,587 T \quad (22)$$

Na expressão 22 apenas a temperatura influenciou na umidificação/secagem. Substituindo o fator tempo (T) pelo valor codificado (+1) pode-se estimar uma umidificação/secagem igual a 9,13 %. Este valor é bem próximo de 10,22 e 8,04% que foram os valores obtidos experimentalmente para 40° C..

Os dados mostraram que a temperatura influenciou na umidificação/secagem dos materiais E/S.

#### 4.4. Imobilização dos Contaminantes

##### 4.4.1 Óleos e Graxas em Base Seca

A Tabela 15 mostra os percentuais de óleos e graxas obtidos para cada tratamento e o percentual de redução de cada um em relação ao valor da borra bruta.

Tabela 15: Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (Base Seca)

Tratamento	Óleos e Graxas (%)	%Redução
T01 T=0°C e 10%RS	14,38	79,0
T02 T=0°C e 20%RS	9,13	86,7
T03 T=40°C e 10%RS	14,99	78,2
T04 T= 40°C e 20%RS	17,50	74,5
T05 T=20°C e 15%RS	14,80	78,4
T06 T=20°C e 15%RS	13,70	80,0
T07 T=20°C e 15%RS	15,88	76,8

A análise de óleos e graxas da fração sólida do material E/S foi realizada para avaliar o grau de redução dos teores de óleos e graxas obtidos após o processo de mistura, permitindo também avaliar a eficiência de retenção dos agentes solidificantes após o ensaio de lixiviação.

Os elevados percentuais de óleos e graxas também indicam a necessidade de um tratamento prévio antes da disposição do resíduo no solo.

Segundo análise realizada, o teor de óleos e graxas na borra bruta foi igual a 68,38%, índice alto que aponta a borra como contaminante em potencial. Oliveira (2003) ressalta que a análise de óleos e graxas indica um potencial de risco ambiental, uma vez que muitas substâncias consideradas perigosas podem estar dissolvidas na fração oleosa do resíduo.

A mesma pesquisadora observou que a redução no teor de óleos e graxas está diretamente relacionada com o aumento do percentual em massa dos agentes solidificantes.

Segundo os critérios para destinação de resíduos da FEEMA – RJ (DZ 1311, 1994), “os resíduos industriais oleosos só poderão ser dispostos em aterros sanitários se a concentração de óleo presente for de até 10% (isto é, menor ou igual a 10%). Resíduos oleosos com percentual de óleo superior a 10% deverão ter o mesmo tratamento dado aos resíduos industriais perigosos (classe I), ou quando couber, aos resíduos não inertes (classe II)”.

Neste trabalho, somente o tratamento T02 (T=0°C e 20%RS) se apresentou abaixo do LMP para o Estado do Rio de Janeiro. Os resultados mostram que apesar da

percentagem de redução ter sido favorável para  $T=0^{\circ}\text{C}$  e 20% de borra, os demais tratamentos apresentaram percentuais acima de 10%.

#### 4.4.2 Óleos e Graxas a partir do extrato lixiviado

A borra oleosa bruta, ao ser submetida ao ensaio de óleos e graxas, apresentou uma concentração desse contaminante igual a  $47,8 \text{ mg.L}^{-1}$ , muito acima do que é permitido, segundo a Resolução nº 20 do CONAMA, 1986.

A Tabela 16 apresenta os valores do teor de óleos e graxas do material tratado, a partir do extrato lixiviado expressos em  $\text{mg.L}^{-1}$  obtidos a partir da expressão 13.

Tabela 16: Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (extrato lixiviado)

Tratamento	Óleos e Graxas ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	LMP <sup>(*)</sup>
T01 $T=0^{\circ}\text{C}$ e 10%RS	8,8	$20 \text{ mg.L}^{-1}$
T02 $T=0^{\circ}\text{C}$ e 20%RS	13,9	$20 \text{ mg.L}^{-1}$
T03 $T=40^{\circ}\text{C}$ e 10%RS	6,4	$20 \text{ mg.L}^{-1}$
T04 $T=40^{\circ}\text{C}$ e 20%RS	13,5	$20 \text{ mg.L}^{-1}$
T05 $T=20^{\circ}\text{C}$ e 15%RS	10,2	$20 \text{ mg.L}^{-1}$
T06 $T=20^{\circ}\text{C}$ e 15%RS	12,6	$20 \text{ mg.L}^{-1}$
T07 $T=20^{\circ}\text{C}$ e 15%RS	11,8	$20 \text{ mg.L}^{-1}$

<sup>(\*)</sup> LMP (Limite Máximo Permissível) – Resolução nº 20 CONAMA, 1986.

Os dados da Tabela 16 mostram que, à luz da Resolução do CONAMA, a E/S mostrou-se viável do ponto de vista técnico, como forma de tratamento da borra oleosa, pois, todos os tratamentos mostraram-se abaixo do LMP. Neste sentido, o material deixou de ser perigoso, tornando-se um material não perigoso.

Desta forma o material contendo óleos e graxas pode ser: i) gerenciado pela empresa geradora por um preço compatível com Resíduo Classe II e não como Classe I (maior valor comercial) e ii) pode ser disposto em locais com menor restrição ambiental, pois a borra após tratamento apresentou menor teor de óleos e graxas.

A Tabela 17 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de Óleos e Graxas (Extrato lixiviado) ao nível de 10% de significância usada para verificar se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) para Óleos e Graxas (Extrato lixiviado)

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	39,17	19,58	0,071
Interação %xT	1	1,00	1,00	0,499
Curvatura	1	1,34	1,34	0,444
Erro residual	2	2,99	1,49	
<b>Total</b>	<b>6</b>	<b>44,49</b>		

$R^2=88,04\%$	$R^2_{max}=93,29\%$	$R=0,94$
---------------	---------------------	----------

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,071 que é menor ou igual ao nível de significância adotado para óleo e graxas (10%). Pode-se afirmar, então, com 90% de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas ( $H_0$ ) e os fatores percentagem de borra e temperatura influenciaram na variável resposta (O e G).

Segundo a Tabela 18, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,8804, o que significa dizer que 88,04% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 93,29%. Os 5,25% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso, à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, maior que 0,10 (0,499), a interação entre os fatores não influencia na variável resposta. Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de P é maior que 0,10. Então não há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o linear.

A Figura 14 mostra a significância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, em que apenas o fator percentagem de borra foi significante.

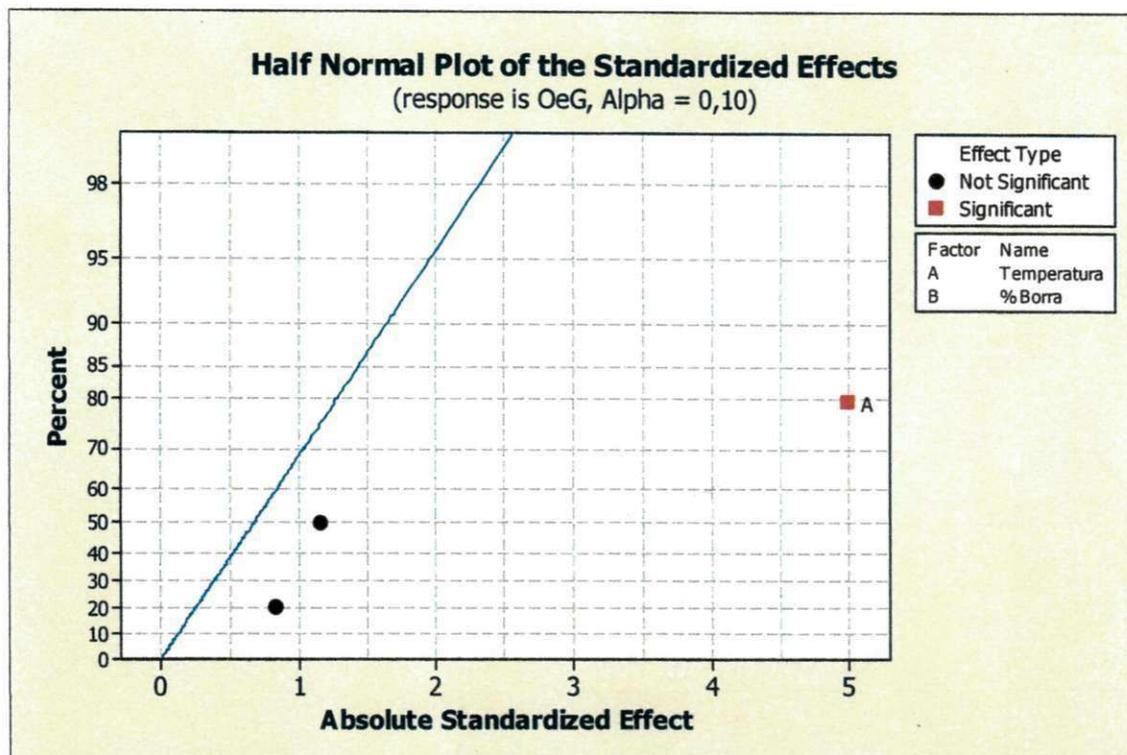


FIGURA 14: Probabilidade Normal dos efeitos para OeG

A partir da ANOVA e da Figura de probabilidade, pode-se obter o seguinte modelo:

$$\hat{Y}(\text{mg.L}^{-1}) = 10,65 + 3,05 \% \text{ borra} \quad (23)$$

Na expressão 23 apenas a percentagem de borra influenciou na concentração de óleos e graxas. Os dados mostraram que a % de borra influenciou na concentração de O e G ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dos materiais E/S e que o modelo linear em função da % de borra pode estimar a concentração de óleos e graxas.

A atenuação de óleos e graxas pode ter acontecido devido a seguinte explicação: Quando compostos orgânicos são misturados a matriz de cimento (por exemplo fenóis), os mesmos i) afetam a cinética de hidratação do cimento retardando as reações formando um filme que protege a massa de cimento; ii) formam também, o hidróxido de cálcio (RHO et al., 2001); iii) aceleram as reações de modificação do silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino e de estequiometria variável (LANGE et al., 1998; SPENCE e SHI, 2005) e iv) retardam o tempo de cura fazendo com que os compostos orgânicos escapem na forma de vapor para a atmosfera (MALONE, 1980).

Os resultados indicam que a percentagem de borra é uma variável muito importante a considerar quando aplica-se a E/S de borra oleosa com mistura de cimento/argila. Se a borra for curada ou estocada durante os meses de inverno ou de verão (temperatura entre 0 e 40°C), não afetará a lixiviação. O objetivo da E/S no processo de tratamento de resíduos é a redução a mobilidade dos contaminantes (óleo e graxas) formando um sólido granulado com o contaminante na matriz. O silicato bicálcico e tricálcio são os principais compostos cristalinos formados após a E/S. No processo de cimentação ocorre a união da água livre com os aglomerantes, há aumento do pH e alteração de outras propriedades químicas da mistura. Neste trabalho a explicação para a temperatura não influenciar na concentração foi devido a taxa de hidratação do cimento ser pouco sensível à temperatura na faixa de 0°C e 40°C quando se faz o tratamento de materiais orgânicos. Conforme Janusa et al. (1998), a variação de temperatura influencia na lixiviação de materiais de origem inorgânica, ou seja, influencia na lixiviação de metais pesados, como por exemplo o Chumbo. No presente trabalho foi usado resíduo orgânico. Neste caso, não houve influência da temperatura de cura.

#### **4.4.3 Hidrocarbonetos Totais de Petróleo - HTP**

A Tabela 18 apresenta os valores das concentrações de HTP obtidas a partir da Expressão 2.

As concentrações de HTP são dadas em  $g_{pet}/g_{sed}$  (grama de petróleo por grama de sedimento ou aglomerante).

Tabela 18: Resultados do ensaio de HTP por gravimetria

Tratamento	HTP <sub>Grav</sub> (g <sub>pet</sub> /g <sub>sed</sub> )	%Redução
T01 T=0°C e 10%RS	0,0725	90,5
T02 T=0°C e 20%RS	0,0707	90,8
T03 T=40°C e 10%RS	0,0712	90,7
T04 T= 40°C e 20%RS	0,0697	90,9
T05 T=20°C e 15%RS	0,0713	90,7
T06 T=20°C e 15%RS	0,0720	90,6
T07 T=20°C e 15%RS	0,0717	90,6

Koike (2004) obteve os seguintes valores de concentrações de HTP para 8 horas de extração com n hexano: 0,0115; 0,0119 e 0,0116.

Neste trabalho, a concentração de HTP na borra bruta foi de 0,7690g<sub>pet</sub>/g<sub>sed</sub>, indicando uma redução maior que 90% para todos os tratamentos, sendo que os maiores percentuais de redução foram obtidos para os tratamentos com maior percentagem de borra oleosa (20%).

A Tabela 19 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de HTP ao nível de 10% de significância usada para verificar se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

Tabela 19: Análise de variância (ANOVA) para HTP

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	4,04x10 <sup>-6</sup>	4,04x10 <sup>-6</sup>	0,057
Interação %xT	1	0,02x10 <sup>-6</sup>	0,02x10 <sup>-6</sup>	0,711
Curvatura	1	0,71x10 <sup>-6</sup>	0,71x10 <sup>-6</sup>	0,139
Erro residual	2	0,25x10 <sup>-6</sup>	0,25x10 <sup>-6</sup>	
Total	6	5,02x10 <sup>-6</sup>		

R <sup>2</sup> =85,26%	R <sup>2</sup> max=95,09%	R=0,92
------------------------	---------------------------	--------

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,057 que é menor que nível de significância adotado para HTP (10%). Pode-se afirmar, então, com 90% de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas ( $H_0$ ) e os fatores percentagem de borra e/ou temperatura influenciaram na variável resposta (HTP).

Segundo a Tabela 19, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 0,8526, o que significa dizer que 85,26% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 95,09%. Os 9,83% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso, à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, maior que 0,10 (0,711), a interação entre os fatores não influencia na variável resposta. Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de P é maior que 0,10 (0,139). Então não há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o linear.

A Figura 15 mostra a significância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, em que os fatores percentagem de borra e Temperatura foram significantes.

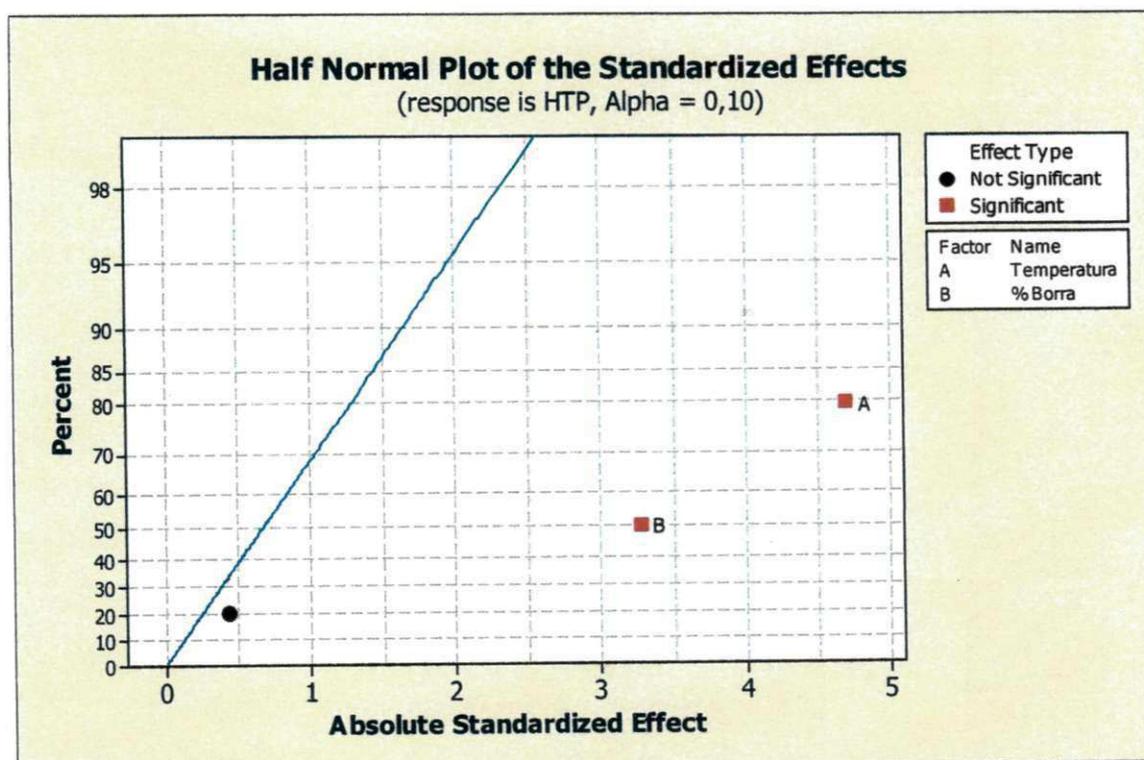


FIGURA 15: Probabilidade Normal dos efeitos para HTP

A partir da ANOVA e do gráfico de probabilidade pode-se obter o seguinte modelo:

$$\hat{Y}(g_{\text{pet}}/g_{\text{sed}}) = 0,071 - 8,25 \times 10^{-4}T - 5,75 \times 10^{-4}\% \text{Borra} \quad (24)$$

Na expressão 24, a % borra e a temperatura influenciaram na concentração de HTP. Substituindo o fator % borra pelo valor codificado (+1) pode-se estimar HTP igual a 0,0693  $g_{\text{pet}}/g_{\text{sed}}$ . Este valor é bem próximo de 0,0707 e 0,0697  $g_{\text{pet}}/g_{\text{sed}}$  que foram os valores obtidos experimentalmente para 20% de borra oleosa.

Os dados mostraram que a % borra e a Temperatura influenciaram na concentração de HTP dos materiais E/S.

#### 4.5. Rotas de destinação dos materiais E/S

As rotas de destinação dos materiais E/S seguiram as indicações do Protocolo de Avaliação (BRITO, 2007).

Com relação ao critério de integridade e durabilidade, todos os ensaios foram aprovados no ensaio de RC. Nos ensaios de U/S e CAA, o tratamento T02, com 0°C e 20% de borra, foi reprovado. Os demais foram aprovados, estando abaixo dos limites permissíveis.

Com relação ao critério de imobilização dos contaminantes, foi avaliada a concentração de Óleos e Graxas no lixiviado em termos de  $\text{mg.L}^{-1}$ , que é o parâmetro adotado pelo CONAMA. Todos os valores estão abaixo do LMP que é de 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . Neste caso, todos os tratamentos podem ser classificados como não perigosos (classe II).

A Figura 16 mostra as rotas de destinação dos tratamentos avaliados com relação aos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes:

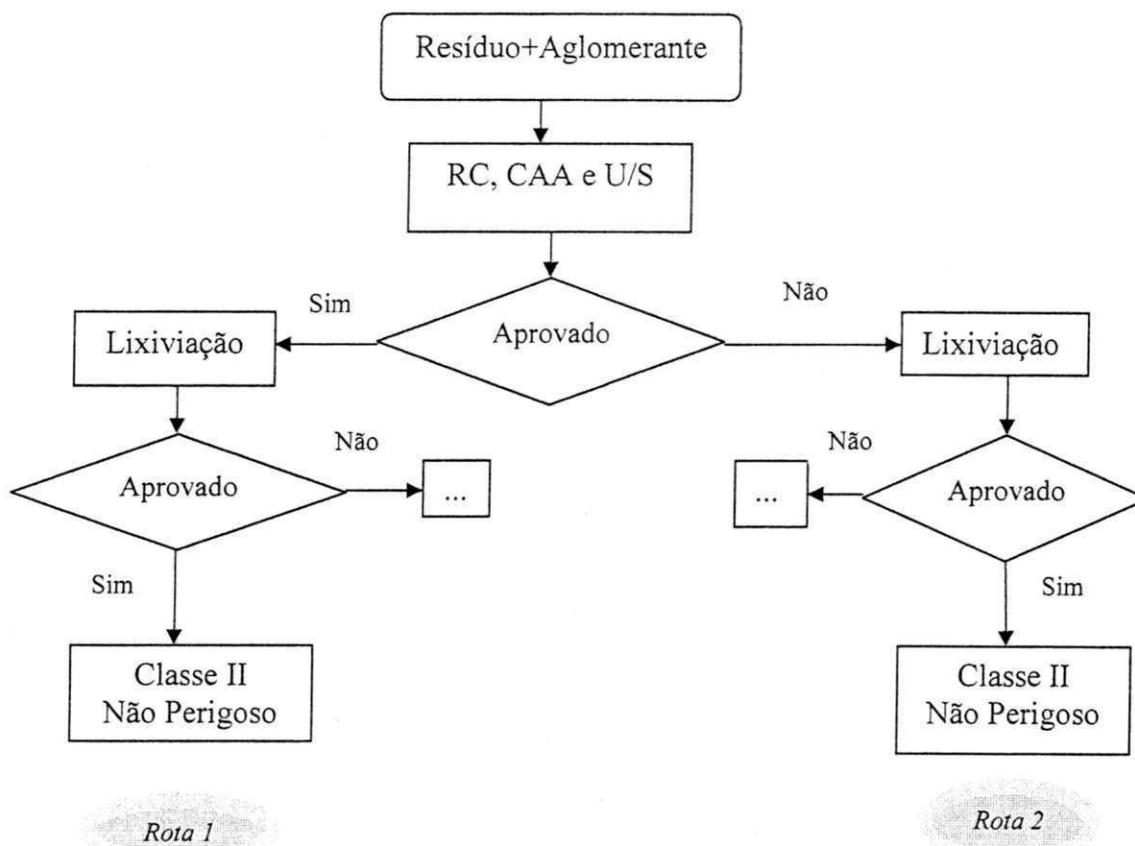


FIGURA 16: Rotas de destino dos materiais E/S

Neste trabalho, o material foi submetido ao ensaio de lixiviação e, conseqüentemente, avaliado como perigoso ou não. O parâmetro adotado foi o do CONAMA ( $LMP = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ), uma vez que a ABNT (2004) – NBR 10004 não apresenta LMP para avaliar Óleos e Graxas. Esse parâmetro foi utilizado para avaliar o material E/S apenas através da lixiviação. Para a classificação do material em classe II A ou B, seria necessária a realização do ensaio de solubilização, seguindo o que foi proposto no Protocolo de Avaliação (Figura 8).

Apenas o tratamento T02 não foi aprovado nos ensaios de RC, CAA e U/S, seguindo a rota 2. Nesta rota (rota 02), Brito(2007) sugere que o material seja utilizado com restrição. A restrição refere-se ao uso e a área que o material será utilizado. Todos os tratamentos foram classificados como Classe II, visto que todos foram aprovados no ensaio de lixiviação.

#### 4.6. Avaliação da Eficiência de Retenção de Óleos e Graxas na Borra Oleosa

A Tabela 20 mostra a eficiência de retenção de óleos e graxas na borra oleosa e as composições das massas de resíduo e aglomerante (cimento Portland e argila

organofílica), além da concentração do lixiviado do material bruto e tratado por E/S. A eficiência foi calculada a partir da expressão 15.

Ressalta-se que essa expressão considera as massas do RS e do aglomerante, a concentração do resíduo bruto e a concentração do tratamento a ser avaliado. É importante, pois avalia a retenção do contaminante em função das massas e concentrações dos tratamentos. É um indicativo de que houve tratamento e não a diluição do RS na massa aglomerante (BRITO, 2007).

Tabela 20: Eficiência de retenção para Óleos e Graxas

Tratamentos	Borra	Aglomerante	OeG(mg.Kg <sup>-1</sup> )	OeG(mg.Kg <sup>-1</sup> )	[X]Eficiência
	(g)	(g)	Borra Bruta	Tratado	(%)
T01 <sub>T=0°C e 10%RS</sub>	23,0	230	382,40	70,40	79,75
T02 <sub>T=0°C e 20%RS</sub>	46,0	230	382,40	111,20	65,10
T03 <sub>T=40°C e 10%RS</sub>	23,0	230	382,40	51,20	85,27
T04 <sub>T=40°C e 20%RS</sub>	46,0	230	382,40	108,00	66,11
T05 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	34,5	230	382,40	81,60	75,46
T06 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	34,5	230	382,40	100,80	69,69
T07 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	34,5	230	382,40	94,40	71,61

Observa-se uma diminuição significativa na lixiviação de Óleos e Graxas após a E/S, acima de 70%, comparando-se com a borra bruta, sem tratamento(382,40 mg.Kg<sup>-1</sup>).

O tratamento T03 obteve o maior percentual de eficiência de retenção (85,27%). O Tratamento T01 também obteve um percentual significativo de retenção (79,75%). Nesses dois tratamentos, T01 e T03, foram utilizados os menores percentuais de borra oleosa na confecção dos corpos de prova. Essa observação é importante para que se chegue a uma proporção ideal na mistura entre resíduo e aglomerante nos materiais E/S encaminhados às diferentes rotas de destinação final.

Observa-se a influência das massas dos agentes de solidificação utilizados para estabilizar e solidificar os contaminantes. Na medida em que se aumentou a massa do resíduo, a eficiência de retenção diminui (BRITO, 2007).

#### 4.7. Balanço de Massa dos Contaminantes

O balanço de massa foi aplicado a todos os tratamentos. De acordo com Leite (1997) e Brito (1999), conhecendo-se a massa aplicada e a massa atenuada, determina-se a massa lixiviada. Para o cálculo do balanço de massa de Óleos e Graxas, utilizou-se a expressão 20.

Os valores das massas aplicadas, atenuadas e lixiviadas nos tratamentos estão apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21: Balanço de massa para os tratamentos

Tratamentos	$M_a$ (g)	$M_l$ (g)	$M_{at}$ (g)
T01 <sub>T=0°C e 10%RS</sub>	96,74	15,62	81,12
T02 <sub>T=0°C e 20%RS</sub>	105,54	24,00	81,54
T03 <sub>T=40°C e 10%RS</sub>	96,74	11,91	84,83
T04 <sub>T= 40°Ce20%RS</sub>	105,54	20,87	84,67
T05 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	101,14	17,26	83,88
T06 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	101,14	21,75	79,39
T07 <sub>T=20°C e 15%RS</sub>	101,14	21,77	79,37

LEGENDA:  $M_a$ = massa aplicada,  $M_l$ = massa lixiviada e  $M_{at}$ = massa atenuada

Segundo a Tabela 21, a maior atenuação foi para o tratamento T03 (T=40°C e 10% RS), onde foram atenuados 84,83 g de contaminantes, em função das massas aplicadas e lixiviada. O valor atenuado pode ser considerado satisfatório, pois, a borra oleosa é um material altamente perigoso e a sua atenuação é fator decisivo para disposição e gerenciamento adequado. O valor igual a 96,74 g de massa de borra significa a massa de borra a ser tratada. Deste total, 84,83 g esta retida na matriz de cimento/argila e apenas 11,91 g foi lixiviada, ou seja, não está retida na matriz. Para este tratamento a concentração de OeG foi de 6,4 mg.L<sup>-1</sup>, valor abaixo do LMP que é 20mg.L<sup>-1</sup>.

No cimento utilizado, Portland tipo II F-32, tem, na sua composição, material carbonático (6-10%) podendo assim melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a capacidade de retenção de contaminantes no cimento (LANGE & SCHWABE, 1997). A partir do uso dessa característica do cimento acrescida à característica organofílica da argila Brasgel, obteve-se a atenuação esperada dos contaminantes presentes na borra oleosa de petróleo.

Através da tecnologia de E/S, foi possível converter o resíduo perigoso Classe I para Classe II, não perigoso. Essa nova classificação pode contribuir para minimizar custos de disposição de resíduos da indústria petrolífera.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

1. Os resultados indicaram que a mistura de cimento Portland Tipo II F 32 e argilas organofílicas, devido às suas propriedades adsorptivas, reduziram substancialmente os teores de óleos e graxas e hidrocarboneto total de petróleo nos extratos lixiviados;
2. A borra de petróleo apresenta a sua periculosidade devido à presença de óleos e graxas. Devido a esta identificação, os objetivos da pesquisa foram alcançados, uma vez que se pretendia estudar a E/S visando à reclassificação do resíduo de Classe I (perigoso) para Classe II (não inerte).
3. Os critérios de integridade e durabilidade foram influenciados pelos fatores adotados (temperatura e percentagem de borra). O fator temperatura influenciou na integridade/durabilidade (resistência à compressão, capacidade de absorção de água e umidificação e secagem). A redução da resistência à compressão também foi provocada devido ao aumento da percentagem de borra.
4. Os percentuais de borra oleosa influenciaram na redução de óleos e graxas presentes na borra. Com a ANOVA foi possível detectar o nível de significância desta influência.
5. A análise de óleos e graxas nos extratos lixiviados, teve um papel importante neste estudo e se constituiu o ensaio adequado para a avaliação de eficiência de retenção de elementos orgânicos, dando uma indicação que os materiais empregados foram adequados no tratamento.
6. O balanço de massa mostrou que a massa de óleo e graxa foi reduzida, indicando que na disposição dos materiais E/S, uma quantidade dos contaminantes poderá causar menor impacto ambiental.

Como sugestões para trabalhos futuros:

1. Realizar o ensaio de solubilização e em seguida a determinação de Óleos e Graxas no extrato para avaliar o material E/S de acordo com a resolução do CONAMA, em mg. L<sup>-1</sup>;
2. Devido à ausência de limites permissíveis para o ensaio de lixiviação e solubilização, o presente trabalho recomenda estudos visando à propositura de parâmetros de avaliação no ensaio de lixiviação e solubilização de resíduos sólidos contendo óleos e graxas.

## Referências

AIRES, J. R. LTC no manejo de borras de petróleo. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental). Programa de Pós Graduação em Geociências. Universidade Federal Fluminense. Niteroi, 2002.

ALVES, M. R. F. V. Reciclagem de borra oleosa: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento e meio ambiente). Núcleo de estudos do semi-árido da Universidade Federal de Sergipe. Sergipe, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18 ed. New York: APHA, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 7.215*: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 8p, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 9.778*: Argamassa e concreto endurecido . Determinação da absorção de água por imersão, 1987, Rio de Janeiro, 5p, 1987b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 10.004*: Resíduos Sólidos - Classificação. CENWin, Versão Digital, ABNT NBR 10.004, 71p, 2004a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 10.005*: Procedimentos para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos. CENWin, Versão Digital, 16p, 2004b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 10.006*: Procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. CENWin, Versão Digital, 3p, 2004c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – *ABNT NBR 10.007*: Amostragem de Resíduos Sólidos. Versão Impressa, 21p, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - *ABNT NBR 14.063*: Óleos e Graxas – Tratamento em efluente de mineração. Versão Impressa, 10p, 1998.

BERGER, T. M. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo-Enfoque na aplicação do processo Terraferm. UFRGS-Programa de Pós-graduação em Ecologia. Porto Alegre, 2005.

BRAGA, B. e outros. Introdução à Engenharia Ambiental. 2ª edição. São Paulo. Pearson Prentice Hall, 2005. págs. 146 a 159.

BRITO, A. L. F. Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba - UFPB e Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Campina Grande - PB, 1999.

BRITO, A. L. F. & SOARES, S.R. Necessidade de normas e critérios para avaliar e dispor resíduos estabilizados por solidificação. I Congresso Interamericano de resíduos sólidos industriais. Porto Alegre, 2004.

BRITO, A. L. F. Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos. Tese (Doutorado – Engenharia Ambiental). Florianópolis, SC. UFSC, 2007.

BRITO, A. L. F. & SOARES, S.R. Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. Revista Engenharia Sanitária Ambiental/ 2009. págs 39 a 48.

CARVALHO, C. D. et al. Preparação e caracterização de argilas organofílicas para adsorção de óleos. Faculdade de Engenharia Química – FEQ, UNICAMP 2009.

CATALAN, L. J.J, et. al. Study of the physical and chemical mechanisms influencing the long-term environmental stability of natrojarosite waste treated by stabilization/solidification. In: Journal of Hazardous Materials. Elsevier, 2002, p. 63-88.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Norma CETESB L5.142 – Determinação de Óleos e Graxas em Águas – Método de Extração por Solvente - Método C.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 20, de junho de 1986.

CONNER, J. R. Principles of fixation. In: Chemical fixation and solidification of hazardous waste. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. Chapter 3.

CRIPPS, G. C. The extraction and analysis of hydrocarbons in Sample Marine. British Antarctic Survey, 1989.

DYER, J.C.; MIGNONE, N. A. Handbook of Industrial Residues. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1983. (Environmental Engineering Series).

DZ 1311 - Diretriz de Destinação de Resíduos - CECA n. 3.327 de 29 de novembro de 1994.

FARIAS, R. F. Introdução à Química do Petróleo. Editora Ciência Moderna Ltda. Rio de Janeiro-RJ, 2008.

GITIPOUR, S., BOWERS, M. T., BODOCSI, S. The use of modified bentonite for removal of aromatic organic from contaminated soil. *Journal of colloid and interface science*. V. 196 – 1997.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e pra que servem. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.

GUIMARÃES, D. L. Tratamento de Lodo Primário de Estação de Tratamento de Efluente e Aplicação de Protocolo de Avaliação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2008.

JANUSA M.A.; HEARD G.E.; BOURGEOIS J.C.; KLIEBERT N.M.; LANDRY A.A; Effects of Curing Temperature on the Leachability of Lead Undergoing Solidification/Stabilization with Cement, *Microchemical Journal*, v. 60, n. 2, p.193-197, 1998.

LEITE, V. D. Processo de tratamento anaeróbio de resíduos sólidos urbanos inoculados com lodo de esgoto industrial. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos-SP, Universidade de São Paulo, 1997.

LANGE, L.; SCHWABE, W. Estudo dos efeitos da carbonatação acelerada nas propriedades físico-químicas de resíduos galvânicos solidificados em matrizes de cimento. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 1997, Rio de Janeiro: ABES, 1997. CD-ROM.

LANGE, L.; SCHWABE, W.; HILLS, C.D. A tecnologia da estabilização/solidificação aplicada ao tratamento de resíduos industriais. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.3. n.1, p.55-66, 1998.

KARAMALIDIS, A. K. and VOUDRIAS, E. A. Cement-based Stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs. *Journal of Hazardous Materials* v.148, p.122–135, 2007.

KNOP, A.; CRUZ, R. C.; REINECK, K. S.; CONSOLI, N. C. Investigação da Resistência à Compressão Não Confinada de um Solo Residual Contaminado por Hidrocarbonetos. IV GOESUL – Simpósio de Prática da Engenharia Geotécnica da Região Sul, 2004.

KOIKE, R. S. Abordagem Teórica e Analítica da Metodologia do HTP gravimétrico em Sedimento. Rio Grande, 2004.

LEONARD, S. A. and STEGEMANN, J. A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.

MALONE, P.G; JONES, L.W; LARSON,R.J. *Guide to The Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste*. SW. 872, Office of Water and Waste Management. U.S Environmental Protection Agency, Washington DC, 1980.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro, RJ - 2005.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros*. 2a Ed. LTC Editora. São Paulo, 2003, 463p.

MONTGOMERY, D.C. *Design and analysis of experiments*. 4a ed. Jonh Wiley e Sons, Inc. New York, 1996, 703p.

NEDER, L.DE T. C. Tratamento de resíduos industriais perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexos argilominerais – CAMs. 1998. Tese (Doutorado em Saúde Pública) Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

NEIVA, J. Conheça o petróleo. 4ª edição. Ao livro técnico. Rio de Janeiro, RJ – 1983.

OLIVEIRA, D. M. Aplicação da técnica de solubilização/estabilização para resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PINTO, C. A. Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados. Tese (Doutorado – Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PRIM, E. C.; CASTILHOS JÚNIOR, A. B.; BRITO, A. L. F.; SOARES, S. R. Influência dos fatores tempo de cura e percentual de lodo têxtil na estabilização por solidificação com cimento. In: VII SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS – PROJETOS SÓCIO-ECONÔMICOS, São Paulo/SP, 2004.

Rho, H; H.A. Arafat, B. Kountz, R.C. Buchanan, N.G. Pinto, P.L. Bishop, Decomposition of hazardous organic materials in the solidification/stabilization process using catalytic-activated carbon, *Waste Manage.* 21 (2001) 343–356.

SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. *LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF*, 2002.

SHI, C.; SPENCE, R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology-2004*, v. 34, n. 4, p.391-417.

SILVA, S. A. e OLIVEIRA, R. Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias. Campina Grande, PB - 2001.

SILVA, A. R. V. e FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP), 2008.

SOUSA, L. J. Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande, 2009.

SOUZA SANTOS, P. - “Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras”, Edgard Blücher, São Paulo (1975).

SOUZA SANTOS, P.; Ciência e Tecnologia de Argilas; 2º edição, volume 1, Ed. Edgard Blücher Ltda; São Paulo – SP, 1989.

SPENCE, R.D; SHI,C. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. Boca Raton, Florida. Ed. CRC Press. 2005. 378p.

STEGMMAN, J. A. and CÔTÉ, P. L. Summary of na investigation of test method for solidified waste evaluation. Waste Management, n. 10, 1990.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Obtenção de Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário de Amônio ARQUAD 2HT-75, in: Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis - SC (1999).

VIEIRA JOSÉ, C. L.; Pinto, C. A.; Valenzuela-Díaz, F. R. & Buchler, P. M. “Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol”, in: Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1685, São Paulo – SP (2002).

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 2 ed – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WEISMANN et al. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. V. 1 – 1998.

WASTERWATER TECHNOLOGY CENTER – WTC – EC - EPS – 3/HA/9. Proposed evaluation protocol for cement-based stabilization/solidification wastes. Canada: Environment Canada, 1991.

Petrobrás. Disponível no site: <http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>. Acesso em: 12 de maio de 2009.

ABETRE faz análise do mercado de Resíduos Perigosos. Disponível no site: <http://www.abetre.org.br/noticia>. Acesso em: 07 de julho de 2009.

ABPC. Básico sobre cimento. Disponível no site: <http://www.abcp.org.br/>. Acesso em: 23 de julho de 2010.

EPA Method 3540. Soxhlet Extaction. Disponível no site: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3540c.pdf>. Acesso em: 10 de agosto de 2010.

EPA Method 9071B. N-hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment and solid samples. Disponível no site: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/9071b.pdf>. Acesso em: 10 de agosto de 2010.