



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



**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO APÓS ESTABILIZAÇÃO E
MONITORAMENTO DO MATERIAL NUMA CÉLULA DE ATERRO SANITÁRIO INDUSTRIAL
EXPERIMENTAL**

ALANA CAROLYNE CRISPIM

Campina Grande – PB
Fevereiro – 2015

ALANA CAROLYNE CRISPIM

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO APÓS ESTABILIZAÇÃO E
MONITORAMENTO DO MATERIAL NUMA CÉLULA DE ATERRO SANITÁRIO INDUSTRIAL
EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito.

Campina Grande – PB
Fevereiro - 2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C932a

Crispim, Alana Carlyne.

Avaliação do tratamento da borra oleosa de petróleo após estabilização e monitoramento do material numa célula de aterro sanitário industrial experimental / Alana Carlyne Crispim. – Campina Grande, 2015.

84 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito".

Referências.

1. Borra Oleosa de Petróleo. 2. Aterro Sanitário. 3. Argila. 4. Percolado. 5. Estabilização. I. Brito, André Luiz Fiquene de. II. Título.

CDU 665.6(043)

DIGITALIZAÇÃO:

SISTEMOTECA - UFCG

ALANA CAROLYNE CRISPIM

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO APÓS ESTABILIZAÇÃO E
MONITORAMENTO DO MATERIAL NUMA CÉLULA DE ATERRO SANITÁRIO INDUSTRIAL
EXPERIMENTAL**

Dissertação de Mestrado

Aprovada em: 24 / 02 / 2015

EXAMINADORES:



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Orientador (UFCG/CCT/UAEQ)



Prof.ª Dr.ª Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Examinadora Interna (UFCG/CCT/UAEQ)



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
Examinador Externo (UEPB/CCT)

Campina Grande – PB
Fevereiro - 2015

*A minha querida avó, que do céu intercede
por mim.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus por todas as coisas.
- ✓ A minha família pelo apoio absoluto. E a David pelo companheirismo e paciência.
- ✓ Ao Professor André Fiquene, pela orientação, dedicação e paciência ao longo do desenvolvimento da pesquisa.
- ✓ A todos os colegas que fazem parte da equipe LABGER, em especial Adriana, Adna e Joelma, sempre tão prestativas ao repassar seus conhecimentos a respeito dos procedimentos para execução das análises.
- ✓ Aos amigos pela companhia, auxílio e momentos de descontração, em especial Rebeca de Almeida, sempre tão prestativa e amiga.
- ✓ Aos professores da UAEQ pelos conhecimentos repassados durante as disciplinas.
- ✓ A todos os funcionários da UFCG e UAEQ que direta ou indiretamente dão suporte aos alunos do PPGEQ.
- ✓ Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de pesquisa concedida.
- ✓ A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

A borra oleosa de petróleo é um dos resíduos gerados pela exploração e produção de petróleo que requer destinação adequada, pois contém diversos contaminantes, como metais pesados e óleos e graxas. Neste contexto, o presente trabalho teve o objetivo de avaliar a disposição da borra oleosa de petróleo, contendo metais pesados e óleos e graxas, numa célula de aterro sanitário industrial em escala experimental após estabilização utilizando argila bentonítica. Na primeira fase do trabalho foi realizada a classificação e caracterização química da borra oleosa de petróleo com a finalidade de identificar os elementos que lhe conferem periculosidade. A borra oleosa de petróleo teve uma concentração de $8,27 \text{ mg.L}^{-1}$ de cromo, valor acima do Limite Máximo Permissível que é 5 mg.L^{-1} , logo a borra oleosa possui característica de toxicidade e pode ser classificada como resíduo Classe I (perigoso). O teor de óleos e graxas foi de 46 mg.L^{-1} , ultrapassando o limite de 20 mg.L^{-1} estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 para efluentes de qualquer fonte poluidora. Na segunda fase do trabalho foram feitos testes preliminares para fundamentar a escolha da configuração da célula experimental de aterro sanitário industrial, que consistiram no monitoramento de quatro células, variando-se as camadas de cobertura e a forma de disposição do resíduo. Durante o monitoramento das células, foram simuladas precipitações e o percolado gerado foi analisado periodicamente. Todas as células testes reduziram significativamente as concentrações de metais e óleos e graxas para níveis aceitáveis, principalmente aquelas que continham camada de argila. Na etapa final do trabalho antes da montagem da célula de aterro sanitário industrial, o resíduo foi submetido ao processo de estabilização utilizando-se argila bentonítica e depositado na célula de aterro com camadas de areia e pedrisco. A célula foi monitorada durante 75 dias e o percolado foi analisado periodicamente. Ao final do monitoramento a concentração de óleos e graxas decaiu para $7,10 \text{ mg.L}^{-1}$ e o metal cromo que estava presente em maior concentração reduziu para $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados da análise dos percolados sugerem que a borra oleosa de petróleo está em fase de decomposição da matéria orgânica. O balanço de massa foi feito para avaliar a estabilização da borra oleosa de petróleo com argila bentonítica e mostrou que os contaminantes OeG, cromo total e chumbo total foram atenuados em 44,2%, 44,4% e 25,0%, respectivamente. A eficiência de retenção dos contaminantes foram significativas, principalmente para DQO, cromo e OeG, cujos valores foram 49,12%, 44,40% e 44,20%, respectivamente. As maiores velocidades de bioestabilização foram para a DQO, cromo e OeG, ou seja, 0,00867, 0,00754 e 0,00745 d^{-1} , respectivamente. Ao final da pesquisa pode-se concluir que com a estabilização da borra oleosa de petróleo na massa de argila e a disposição desse material na célula de aterro sanitário industrial experimental, obteve-se um material não perigoso (Classe II) e os contaminantes presentes na borra oleosa de petróleo foram atenuados.

Palavras-chave: Borra oleosa de petróleo. Aterro sanitário. Argila. Percolado. Estabilização.

ABSTRACT

The oily sludge of petroleum is one of residues produced for the exploitation and production of petroleum that requires a proper disposal, because it has a variety of contaminants, as heavy metals and oils and grease. In this context, the following work aimed to evaluate the disposal of oily sludge of petroleum, which has heavy metals and oils and greases, inside of a cell of industrial landfill in experimental scale after the stabilization using bentonite clay. The classification and chemical characterization of oily sludge of petroleum were made in the first stage of the work, in order to identifying elements that give it dangerousness. The oily sludge of petroleum kept a concentration of 8,27 mg.L⁻¹ of chrome, above of Maximum Allowable Limit value which is 5 mg.L⁻¹, therefore, the oily sludge is characterized as toxic and it can be classified as Grade I residue (dangerous). The content of oils and greases was of 46 mg.L⁻¹, exceeding the limit of 20 mg.L⁻¹ established by CONAMA Resolution n° 430/2011 for effluents from any pollution source. Preliminary tests were made in the second stage of work to justify the choice of configuration of experimental cell of industrial landfill, which were supported in the monitoring of four cells, varying the cover layers and the shape of disposal of residue. Precipitations were simulated during the monitoring of cells, and the produced leachate was analysed periodically. All test cells reduced, significantly, concentrations of metals and oils and greases to available level, especially those which had clay layer. In the last stage of work, before the mounting of cell of industrial landfill, the residue was subjected to the stabilization process using bentonite clay and placed into landfill cell with layer of sand and gravel. The cell was monitored during 75 days and the leachate was analysed periodically. At the final of monitoring, the concentration of oils and greases declined for 7,10 mg.L⁻¹ and the chromium metal, which was in greater concentration, reduced for 0,12 mg.L⁻¹. Results of analyse of leachates indicate that the oily sludge of petroleum is in decomposition stage of organic matter. The balance of mass was made to evaluate the stabilization of oily sludge of petroleum with bentonite clay and it showed that, O&G contaminants, total chromium and total lead, were reduced in 44,2%, 44,4% e 25,0%, respectively. The efficiency of retention of contaminants was significant, especially for DQO, chromium and O&G, whose values were 49,12%, 44,40% e 44,20%, respectively. The greater speeds of biostabilization were for DQO, chromium and O&G, in other words, 0,00867, 0,00754 e 0,00745 d⁻¹, respectively. At the final of research, it is possible to conclude that with the stabilization of oily sludge of petroleum into clay mass and the disposition of this material into experimental cell of industrial landfill, it obtained a non-hazardous material (Grade II) and contaminants that there were into oily sludge of petroleum were attenuated.

Keywords: Oily sludge of petroleum. Landfill. Clay. Leachate. Stabilization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução da produção de petróleo: Milhões de barris - 2000/2013.	21
Figura 2 - Dique alto do morro de Jericó/SE em 2002.	23
Figura 3 - Micrografias dos materiais (a) CPC e (b) CPC e resíduo.	25
Figura 4 - Estrutura das argilas esmectíticas.	27
Figura 5 - Resíduo após secagem.	35
Figura 6 - Ilustração do ensaio de sólidos totais: (a) Mufla e (b) Resíduo calcinado.	36
Figura 7 - pHmetro	36
Figura 8 - Ensaio de óleos e graxas: (a) Funil de separação para extração de óleos e graxas e (b) destilação.	38
Figura 9 - Sistema extrator Soxhlet: (a) Manta de aquecimento e (b) Sistema destilador – manta de aquecimento.	39
Figura 10 - Agitador rotatório de frascos para lixiviação.	40
Figura 11 - Digestor, microdestilador e titulação.	41
Figura 12 - Bloco Digestor para ensaio de DQO.	43
Figura 13 - Células teste de ASI.	44
Figura 14 - Célula teste 1 de ASI.	44
Figura 15 - Célula teste 2 de ASI.	45
Figura 16 - Célula teste 3 de ASI.	46
Figura 17 - Célula teste 4 de ASI.	47
Figura 18 - Célula de aterro sanitário industrial experimental (ASI).	50
Figura 19 - Configuração da célula.	51
Figura 20 - Comportamento do pH na célula de ASI experimental.	61
Figura 21 - Comportamento da condutividade elétrica no percolado da célula experimental de ASI.	63
Figura 22 - Comportamento do teor de óleos e graxas no percolado da célula de ASI experimental.	64
Figura 23 - Comportamento do teor de NTK no percolado da célula experimental de ASI.	65
Figura 24 - Comportamento do teor de sólidos totais no percolado da célula.	65
Figura 25 - Comportamento do teor de sólidos totais voláteis no percolado da célula.	66
Figura 26 - Comportamento do teor de sólidos totais fixos no percolado da célula.	67
Figura 27 - Comportamento da DQO no percolado da célula.	68
Figura 28 - Comportamento do Cromo na célula de ASI experimental.	69
Figura 29 - Comportamento do Chumbo na célula de ASI experimental.	70
Figura 30 - Gráficos dos modelos para as variáveis pH, condutividade e sólidos totais.	72
Figura 31 - Distribuição de Probabilidade.	76
Figura 32 - Gráfico de PARETO.	77

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Exemplos de resíduos gerados na indústria de refino de petróleo.	19
Quadro 2 - Formas de destinação final de resíduos.....	29
Quadro 3 - Composição típica de lixiviados em diferentes fases do aterro	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Geração de borra de petróleo no Brasil em 2013.	23
Tabela 2 - Composição Química da Argila Brasgel Natural (% massa).	26
Tabela 3 - Parâmetro do planejamento do experimento.	48
Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA).	49
Tabela 5 - Enchimento da célula experimental.	51
Tabela 6 - Concentrações de metais presentes no extrato lixiviado do resíduo.	53
Tabela 7 - Caracterização físico-química da borra oleosa de petróleo.	54
Tabela 8 - Concentrações de metais nopercolado das células teste.	55
Tabela 9 - Conentração de óleos e graxas no percolado das células teste.	56
Tabela 10 - Caracterização físico-química da mistura inicial e final.	58
Tabela 11 - Resultados das análises físico-químicas para os percolados coletados.	59
Tabela 12 - Resultado da análise de metais para os percolados coletados.	60
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para os valores de pH, K, ST, STV, STF, DQO e Cromo.	71
Tabela 14 - Balanço de massa dos contaminantes.	73
Tabela 15 - Eficiência de retenção para os contaminantes analisados.	75
Tabela 16 - Valores de k para DQO, OG, Cr, Pb, NTK e STV.	76

LISTA DE SIGLAS

AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ARIP	Aterro de Resíduos Industriais Perigosos
ASI	Aterro Sanitário Industrial
BOP	Borra Oleosa de Petróleo
CINAL	Central de Armazenamento de Alagoas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Corpo de Prova
CPC	Cimento Portland Comum
CPRH	Companhia Pernambucana de Meio Ambiente
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FUNMINERAL	Laboratório do Fundo de Fomento à Mineração
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
LABGER	Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos
LMP	Limite Máximo Permissível
LUBNOR	Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OeG	Óleos e Graxas
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RECAP	Refinaria Capuava
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
REMAN	Refinaria Isaac Sabbá
REPAR	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
REVAP	Refinaria Henrique Lage
RLAM	Refinaria Landulpho Alves
RPBC	Refinaria Presidente Bernardes
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
US EPA	Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Problemática	15
1.2. Justificativa	16
1.3. Objetivos	17
1.3.1. Geral	17
1.3.2. Específicos	17
CAPÍTULO 2	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS E CLASSIFICAÇÃO	18
2.2. PETRÓLEO E BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO: USO, CLASSIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	20
2.3. ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS	24
2.4. ARGILAS	25
2.5. ALTERNATIVAS PARA DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS	28
2.5.1. Aspectos Gerais dos Aterros Sanitários	29
2.5.2. Critérios para Recebimento de Resíduos Perigosos em Aterro Sanitário	30
2.5.3. Monitoramento de Líquidos Percolados em Aterro	31
2.5.3.1. Caracterização de Líquidos Percolados	32
2.5.3.2. Evolução da Composição Química dos Lixiviados	32
CAPÍTULO 3	34
3. METODOLOGIA	34
3.1. CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO: Borra Oleosa de Petróleo	34
3.1.1. Teor de Umidade (TU)	34
3.1.2. Sólidos Totais e suas Frações	35
3.1.3. Potencial Hidrogeniônico (pH)	36
3.1.4. Teor de Óleos e Graxas (TOG) – Método gravimétrico	37
3.1.5. Teor de Óleos e Graxas (TOG) em Base seca	38
3.1.6. Ensaio de Lixiviação	39
3.1.7. Metais Pesados	40

3.1.8. Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	40
3.1.9. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	42
3.2. TESTES PRELIMINARES: Quatro Células Experimentais.....	43
3.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	47
3.4. MONTAGEM E MONITORAMENTO DA CÉLULA DE ATERRO SANITÁRIO INDUSTRIAL (ASI) EXPERIMENTAL.....	49
3.4.1. Montagem da Célula de Aterro Sanitário Industrial (ASI) Experimental.....	50
3.4.2. Monitoramento da Célula de Aterro Sanitário Industrial (ASI) Experimental	51
3.5. BALANÇO DE MASSA E EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES	52
3.5.1 Cálculo da Eficiência de Retenção dos Contaminantes no Material Estabilizado...	52
3.5.2. Cálculo do Balanço de Massa dos Contaminantes.....	52
CAPÍTULO 4.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1. CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO: BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO	53
4.2. MONITORAMENTO: células teste de aterro sanitário industrial	55
4.3. CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA INICIAL E FINAL (ARGILA E BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO)	57
4.4. MONITORAMENTO DOS CONTAMINANTES NO PERCOLADO	59
4.4.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)	61
4.4.2. Condutividade Elétrica (<i>k</i>)	62
4.4.3. Teor de Óleos e Graxas (TOG)	63
4.4.4. Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)	64
4.4.6. Sólidos Totais e Suas Frações	65
4.4.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	67
4.4.8. Metal Cromo (Cr).....	69
4.4.9. Metal Chumbo (Pb).....	69
4.5. BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES.....	73
4.6. EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES E CONSTANTE DE BIOESTABILIZAÇÃO	75

4.6. EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES E CONSTANTE DE BIOESTABILIZAÇÃO	75
CAPÍTULO 5	78
5. CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS	79
APÊNDICE A - Resumo da Análise de Variância (ANOVA).	83
ANEXO A – Resultados de absorção atômica para metais pesados.....	84

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Problemática

Diante do processo de desenvolvimento tecnológico e crescimento da exploração e produção de petróleo tanto a nível mundial quanto nacional, além da melhoria dos requisitos de meio ambiente, tornou-se urgente propor uma solução para os passivos ambientais provenientes da indústria de petróleo. Dentre estes passivos, tem-se a borra oleosa de petróleo (BOP) que é um tipo de resíduo gerado durante as etapas de exploração e produção de petróleo de difícil tratamento e disposição.

Este resíduo contém contaminantes orgânicos e inorgânicos. Os contaminantes inorgânicos estão sob a forma de metais pesados, tais como zinco, níquel, cobre, chumbo, cromo e mercúrio. A lixiviação desses metais pesados no solo contaminam os corpos hídricos podendo causar problemas de saúde humana e para os organismos aquáticos. Os contaminantes orgânicos são medidos na borra oleosa de petróleo, tais como óleos e graxas, hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) que estão presentes na faixa de 510.000 a 640.000 mg.kg⁻¹(FUTAISI et. al. 2007).

A Norma Brasileira de resíduos considera estes resíduos perigosos, pois apresentam as seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade. Assim, representam um sério risco para o meio ambiente, fazendo com que seja imprescindível a escolha de soluções adequadas para o seu tratamento e destinação final.

A borra oleosa de petróleo (BOP), geralmente tem sido disposta em landfarming e/ou áreas sem controle e gerenciamento adequado. Nas bibliografias consultadas durante a pesquisa não são mencionadas as formas em que os contaminantes presentes na borra oleosa de petróleo são aprisionados na massa do material aglomerante. Constata-se também que, há necessidade de realizar balanço de massa e a eficiência do processo de tratamento usando a estabilização, simulando as condições de aterro sanitário industrial.

1.2. Justificativa

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, US Environmental Protection Agency (EPA), considera o tratamento de um resíduo perigoso como sendo “qualquer método, técnica ou processo que provoque mudanças de caráter físico ou biológico da composição desse resíduo, transformando-o em resíduo não perigoso, seguro para o transporte, adequado para reutilização, armazenamento ou que lhe reduza o volume.” Além disso, fatores econômicos também exercem grande influência na adoção das estratégias de destinação dos resíduos industriais, assim como a legislação ambiental vigente na região em que os mesmos são gerados.

A borra oleosa de petróleo (BOP) é altamente contaminada com hidrocarbonetos de petróleo. Os resultados de uma pesquisa realizada por Heidarzaden *et. al.* (2010) caracterizou a borra oleosa de uma refinaria de petróleo no Irã e indicou que a incineração, tratamento biológico e estabilização por solidificação seriam os tratamentos mais apropriados para a BOP.

A estabilização trata-se de um método de tratamento da borra oleosa de petróleo, que reduz o potencial de risco de um resíduo convertendo os contaminantes numa forma menos solúvel, móvel e tóxica (ZAIN e MAHMUD, 2010).

O resíduo borra oleosa de petróleo é considerado um dos grandes passivos ambientais gerados na indústria de petróleo, pois é um resíduo perigoso de difícil tratamento e disposição, além de ser gerado em grandes quantidades. Dados fornecidos pela PETROBRAS registram que são geradas toneladas desse resíduo nas refinarias brasileiras todos os anos. E a perspectiva é que esses dados aumentem, visto que no Brasil as refinarias estão em fase de construção e ampliação.

Com a finalidade de simular as condições ambientais a que o resíduo oleoso fica exposto, foi monitorada uma célula de aterro sanitário industrial (ASI) experimental para destinação da borra oleosa de petróleo (BOP), o resíduo foi disposto na célula após estabilização utilizando argila bentonítica. O percolado gerado na célula foi monitorado para avaliar a eficiência de retenção dos contaminantes da borra oleosa de petróleo (BOP) e foi avaliada a massa estabilizada ao iniciar e finalizar o monitoramento, com a finalidade de avaliar a capacidade da argila bentonítica para retenção dos elementos orgânicos e inorgânicos presentes na borra oleosa de petróleo, frente as condições de disposição em um aterro industrial.

1.3. Objetivos

1.3.1. Geral

Avaliar a disposição da borra oleosa de petróleo, contendo metais pesados e óleos e graxas, numa célula de aterro sanitário industrial em escala experimental após estabilização utilizando argila bentonítica.

1.3.2. Específicos

- a) Caracterizar e classificar a borra oleosa de petróleo (BOP), e identificar os constituintes químicos que conferem periculosidade ao resíduo.
- b) Realizar testes preliminares em quatro células em escala experimental simulando um aterro sanitário com o intuito de definir a melhor configuração para disposição do resíduo borra oleosa de petróleo.
- c) Monitorar o percolado gerado na célula de aterro sanitário industrial em escala experimental.
- d) Avaliar a eficiência de retenção dos contaminantes após estabilização da borra oleosa de petróleo utilizando argila bentonítica.
- e) Realizar balanço de massa visando avaliar a estabilização dos contaminantes presentes na borra oleosa de petróleo utilizando argila bentonítica.
- f) Determinar a constante de bioestabilização de 1ª ordem no processo de estabilização.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS E CLASSIFICAÇÃO

A norma ABNT NBR 10.004 (2004) define resíduos sólidos de forma generalizada como:

Todos os resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídas 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 d'água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Os atributos de risco dos resíduos normalmente são baseados em suas propriedades físico-químicas inerentes, incluindo a sua probabilidade de pegar fogo, explodir, e reagir com água. As propriedades inerentes ao risco de um resíduo também podem ser biológicas, tais como a natureza infecciosa de resíduos hospitalares, ou um composto químico que tem demonstrado provocar efeitos agudos, como por exemplo, irritações da pele e os efeitos crônicos, tal como câncer; danos ao sistema endócrino, o sistema imunológico, ou nervoso; interferência com o desenvolvimento do tecido e da reprodução, ou mutações, defeitos congênitos ou outros parâmetros tóxicos (VALLERO, 2011).

A US EPA, Agência de Proteção Ambiental Norte Americana, classifica os resíduos sólidos como perigosos, baseando-se nas seguintes características: Inflamabilidade, Corrosividade, Reatividade e Toxicidade. No Brasil, a ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, também se baseia nas características acima relacionadas para determinar o grau de periculosidade dos resíduos sólidos no país, e os classifica na Norma NBR 10.004 (2004).

A norma ABNT NBR 10.004 (2004), que trata da classificação de resíduos sólidos tem por objetivo classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Esta classificação é estabelecida em função das substâncias neles identificadas e em testes laboratoriais complementares, onde vários parâmetros químicos são analisados na massa bruta e nos extratos lixiviados e solubilizados dos resíduos. Três

categorias são previstas na norma: classe I – resíduos perigosos; classe II A – resíduos não-inertes; classe II B – resíduos inertes. Esta classificação é fundamental para o gerenciamento adequado dos resíduos uma vez que possibilita a determinação do seu correto manuseio, transporte, armazenamento e tratamento ou destinação final.

De acordo com essa norma, a classificação pode se dar por duas principais maneiras: (i) por meio da realização de testes: lixiviação, solubilização, identificação da composição e características químicas e (ii) da identificação da natureza do processo industrial do resíduo. Assim, sabe-se que mesmo sem a realização de testes específicos, a origem do resíduo é capaz de revelar a sua periculosidade. No Quadro 1 apresenta-se alguns tipos de resíduos com seus constituintes químicos e as respectivas características de periculosidade.

Quadro 1 - Exemplos de resíduos gerados na indústria de refino de petróleo.

Resíduo perigoso	Constituintes perigosos	Características de periculosidade
Sólidos provenientes da emulsão residual oleosa	Cromo hexavalente, chumbo	Tóxico
Lodos provenientes dos Separadores	Cromo hexavalente, chumbo	Tóxico
Resíduos contendo Chumbo	Chumbo	Tóxico
Sedimento do tanque de armazenamento de óleo cru	Benzeno	Tóxico
Borra clarificada do resíduo do tanque de óleo e/ou sólidos dos separadores/filtros de linha das operações	Benzo (a) pireno, dibenzo (a,h) antraceno, benzo (a) antraceno, benzo (b) fluoranteno, benzo (k) fluoranteno, 3-metilbenzilciclopentaantraceno, 7,12- dimetilbenzo (a) antraceno	Tóxico

Fonte: ABNT NBR 10.004, 2004.

Segundo estimativas da Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH), órgão de fiscalização ambiental do Estado de Pernambuco, do total de aproximadamente 6 mil unidades industriais existentes no Estado, 2 mil constam no cadastro da CPRH e fazem parte da estratégia de controle ambiental. No ano 2000, foi realizado um inventário de resíduos

sólidos industriais que abrangeu um universo de 100 empresas representativas, de médio e grande porte, sobretudo nos setores: metalúrgico, químico, papel e papelão, têxtil, produtos alimentares e sucro-alcooleiro produzidos mensalmente pelas indústrias situadas no Estado, a maior parte constitui-se de resíduos não-inertes (classe II A), seguido de resíduos inertes (classe II B) e, por fim, de resíduos perigosos (classe I).

Os resultados indicaram que foram produzidos nos setores inventariados, 1.348.483 t.ano⁻¹ e 2.427.922 m³.ano⁻¹. Para os resíduos expressos em t.ano⁻¹, o bagaço de cana representou 42,31% do total gerado, seguido dos resíduos orgânicos de processo como o vinhoto, 29%, e a torta de filtro, 20%. Mais de 90% do resíduo gerado classifica-se como classe II A (não inerte). Já para os resíduos medidos em m³.ano⁻¹, os mais representativos são os resíduos orgânicos de processo, com 91%. Seguem-se os óleos usados, com 6% e os resíduos compostos por metais não tóxicos, com 2%.

No caso dos resíduos perigosos (classe I), os maiores geradores são a indústria química, seguida pela indústria metalúrgica, com destaque para os resíduos de solventes contaminados e de óleos usados, respectivamente.

A gestão de resíduos sólidos no Brasil deverá avançar com a efetividade da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº. 12.305, de 2010, regulamentada por meio do Decreto nº. 7.404, de 2010, que após vinte anos de tramitação no Congresso Nacional estabeleceu um novo marco regulatório do setor para o país. A PNRS fortalece os princípios da gestão integrada e sustentável dos resíduos sólidos, incluindo os perigosos, propondo medidas de incentivo à formação de consórcios públicos para a gestão regionalizada, reduzindo custos no caso de compartilhamento de sistemas de coleta, tratamento e destinação dos resíduos sólidos urbanos. A PNRS propõe também a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos e a logística reversa para alguns resíduos específicos (retorno de produtos), instituindo medidas para prevenção, precaução, redução, reutilização e reciclagem e ainda metas para reduzir a disposição final de resíduos em aterros sanitários.

2.2. PETRÓLEO E BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO: USO, CLASSIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

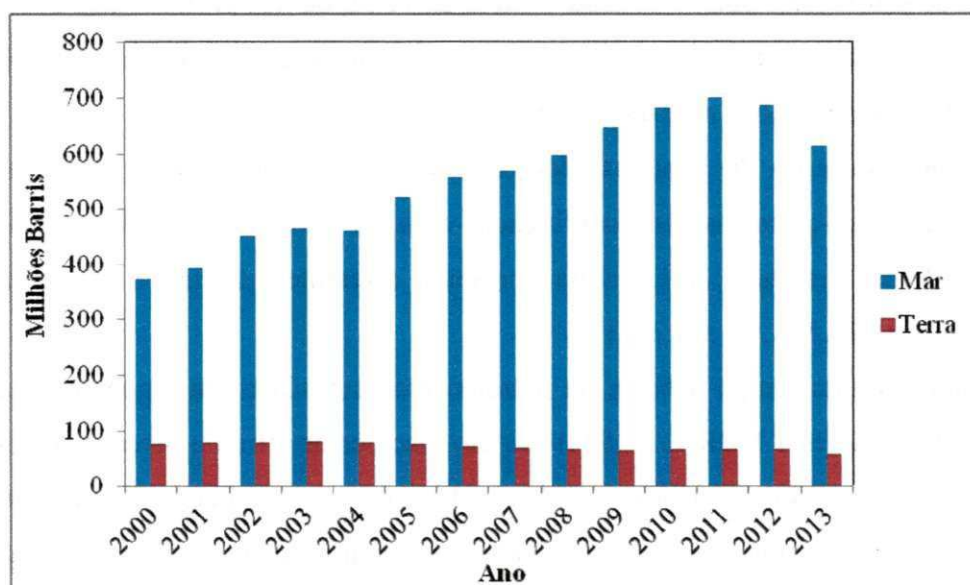
A palavra petróleo deriva do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo). No estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre negro e castanho-claro. É constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos), porém contém apreciável quantidade de constituintes que possuem elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Os metais que podem

ocorrer no petróleo são: zinco, ferro, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo esses dois últimos de maior incidência (THOMAS, 2004).

No Brasil, a PETROBRAS lidera a exploração deste recurso mineral. Crescendo como nunca, produzindo combustível de origem fóssil, gás, álcool e biodiesel, caminha para se tornar uma grande empresa de energia, operando em 27 países (LIMA, 2008). Possui atualmente 16 refinarias, além de plataformas, termelétricas, unidades de produção de biodiesel e etanol, e gasodutos.

Na Figura 1 é mostrada a evolução da produção de petróleo no período de 2000 a 2013.

Figura 1 - Evolução da produção de petróleo: Milhões de barris - 2000/2013.



Fonte: ANP, 2014.

A produção de petróleo em 2013 sofreu um aumento de 64,4% em relação ao ano de 2000, ou seja, passando de 374 para 615 milhões de barris.ano⁻¹. A Figura 1 mostra que o maior crescimento no período ocorreu nas áreas localizadas no mar, enquanto em terra a produção não sofreu grande alteração.

As diversas atividades da indústria do petróleo como perfuração, produção, transporte, refino e distribuição geram grandes quantidades de resíduos sólidos perigosos, cuja disposição no meio ambiente pode acarretar sérios problemas ambientais. Os resíduos gerados durante as operações de refino variam muito na sua composição e toxicidade. Suas características dependem do processo produtivo que os gera, assim como do tipo de petróleo processado e dos derivados produzidos (MARIANO, 2005).

A borra oleosa é um resíduo oleoso mais abundante gerado pela indústria do petróleo, apresentando aspecto pastoso, semissólido, constituído de sedimentos (mistura de argila, sílica e óxidos) contaminados com óleo, água e produtos químicos utilizados no processamento do petróleo (HEIDARZADEH et al, 2010).

A borra oleosa de petróleo é classificada como resíduo Classe I – Perigoso, que segundo a norma ABNT NBR 10.004 (2004), apresentam características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, além de apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças, e também riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada.

A grande variedade de resíduos sólidos e semi-sólidos gerados nestas unidades aliado à presença de substâncias potencialmente tóxicas tem exigido dos profissionais envolvidos no gerenciamento destes resíduos exaustivos esforços no sentido de buscar soluções apropriadas, sem prejuízo à saúde pública e ao meio ambiente.

O gerenciamento de resíduos oleosos envolve a caracterização de borras oleosas (propriedades físico-químicas) em confluência com as características das tecnologias de tratamento desses resíduos. A literatura apresenta diferentes processos de tratamento de resíduos oleosos (SILVA, *et. al.*, 2011).

Durante muito tempo a borra de petróleo era acumulada em lagoas ou diques, que segundo a Norma ABNT NBR 12.235 (1992) são maciços de terra ou paredes de concreto ou outro material adequado, formando uma bacia de contenção. A Figura 2 apresenta a borra oleosa de petróleo acumulada em diques, localizado na área de tratamento e destinação final de resíduos de uma das unidades operacionais da PETROBRAS. De acordo com Neder (1998), este tipo de disposição foi a solução utilizada durante muitos anos por indústrias petrolíferas, tanto no Brasil como em outros países.

No entanto, 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 (OLIVEIRA, 2003).

Figura 2 - Dique alto do morro de Jericó/SE em 2002.



Fonte: ALVES, 2003.

Segundo a PETROBRAS, atualmente as borras de petróleo gerada nas refinarias brasileiras são destinadas para coprocessamento em fornos de clínquer, utilizados em cimenteiras.

Na Tabela 1 é apresentado o quantitativo de borra de petróleo geradas nas refinarias localizadas no Brasil durante o ano de 2013 em ordem decrescente.

Tabela 1 - Geração de borra de petróleo no Brasil em 2013.

Refinaria	Quantidade (t)	Capacidade de Refino (10³barris.dia⁻¹)
REVAP	6588,43	252
RPBC	1027,30	178
REPAR	607,15	207,56
LUBNOR	365,26	8
RLAM	312,11	323
REMAN	193,78	46
REFAP	75,88	201,28
REDUC	22,22	239
RECAP	10,00	53
REGAP	7,52	150
TOTAL	9209,65	1657,84

Fonte: PETROBRAS, 2014.

Considerando os dados da Tabela 1, temos que a quantidade de resíduo oleoso gerado nas refinarias brasileiras é considerado bastante elevado e que a capacidade de refino não é diretamente proporcional a quantidade de borra gerada, visto que a refinaria com maior

capacidade de refino é a RLAM, mas ocupa a quinta posição em quantidade gerada de borra oleosa de petróleo. As refinarias REVAP, RPBC e REPAR são as três maiores geradoras do resíduo borra oleosa de petróleo.

Levando em conta o aumento da exploração de petróleo e a expansão e construção de novas refinarias no país, têm-se que nos próximos anos esses números tendem a aumentar.

O volume gerado de borra de petróleo varia muito de local para local, pois depende, não só do volume de petróleo produzido, mas também das quantidades de resíduos gerados através de outras operações e, também, pela ocorrência de acidentes (AIRES, 2002).

2.3. ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS PERIGOSOS

A estabilização refere-se à conversão do resíduo perigoso em uma forma quimicamente mais estável. Nesta conversão é dada condições para diminuir a solubilidade, mobilidade e periculosidade do componente perigoso (CONNER e HOEFFNN, 1998; LIU, 1999; SPENCE e SHI, 2005; BRITO & SOARES, 2009). Segundo SPENCE e SHI (2005) a natureza e a característica física dos resíduos não precisam ser necessariamente modificadas pela estabilização.

A US EPA (2004), adota o termo estabilização no sentido de reduzir o potencial perigoso de um resíduo pela conversão do contaminante em suas formas menos solúveis, menos móveis ou menos tóxicas. A natureza física e as características de manejo não são necessariamente alteradas pela estabilização.

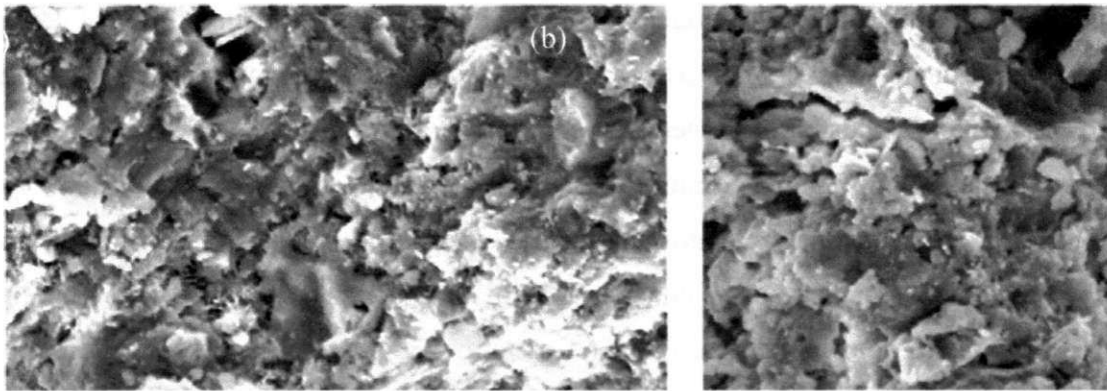
A estabilização envolve a conversão de contaminantes em uma menor toxicidade e/ou na forma menos solúvel (LEONARD, 2010), que tem sido utilizada por 25% dos locais dos Estados Unidos (USEPA, 2004).

Zain (2010) aplicou a tecnologia de estabilização por solidificação para um resíduo de petróleo, denominado lodo de petróleo que contém contaminantes inorgânicos e orgânicos. Os contaminantes inorgânicos estão sob a forma de composto de metal tal como zinco, níquel, cobre, chumbo, cromo e mercúrio e os contaminantes orgânicos são medidos como hidrocarboneto de petróleo total.

Na Figura 3 (a) é mostrada a micrografia do cimento Portland comum antes da estabilização por solidificação e a Figura 3 (b) apresenta a morfologia do material após estabilização por solidificação do lodo de petróleo no cimento Portland comum com 28 dias de cura.

As micrografias apresentadas na Figura 3 demonstram que o resíduo oleoso foi absorvido pelas amorfas hidratadas de cimento.

Figura 3 - Micrografias dos materiais (a) CPC e (b) CPC e resíduo.



Fonte: ZAIN, 2010.

Segundo Brito & Soares (2009), um material é considerado estabilizado por solidificação quando apresentar duas características: i) redução da periculosidade, mobilidade e solubilidade dos contaminantes e ii) garantia de resistência à compressão e resistência às variações de temperatura obtendo melhoria da integridade/durabilidade.

O encapsulamento de resíduos oleosos proveniente das atividades de exploração e produção de óleo e gás, através de processos à base de cimento portland e a base de argilas naturais e modificadas, tais processos sob o aspecto de custo/benefício podem ser competitivos em relação aos processos convencionais de destinação final de resíduos oleosos, tais como a incineração e o landfarming (OLIVEIRA, 2003).

No presente trabalho será usado o processo de estabilização para atenuar a carga poluidora da borra oleosa de petróleo.

2.4. ARGILAS

Argilas são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos denominados argilominerais, podendo conter ferro e magnésio. Podem conter ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, as argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 mm (GRIM, 1968). A maioria dos argilominerais são subdivididos em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações (GRIM, 1963).

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais; tanto as diferentes argilas como também cada um das quatro dezenas de argilominerais têm nomes específicos (COELHO *et. al.*, 2007).

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2 μm . Os argilominerais são muitas vezes chamados “silicatos em camadas” (“layer silicates”) e “filossilicatos”. Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm; essa faixa recebe o nome de nanométrica. Portanto, os termos argila e argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza (COELHO *et. al.*, 2007).

As argilas esmectitas são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos). Esses argilominerais são alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio (MENEZES, 2008), os quais estão presentes na forma de óxidos. Patrício *et. al.* (2012) apresentou em seu trabalho a composição química da argila esmectita, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Composição Química da Argila Brasgel Natural (% massa).

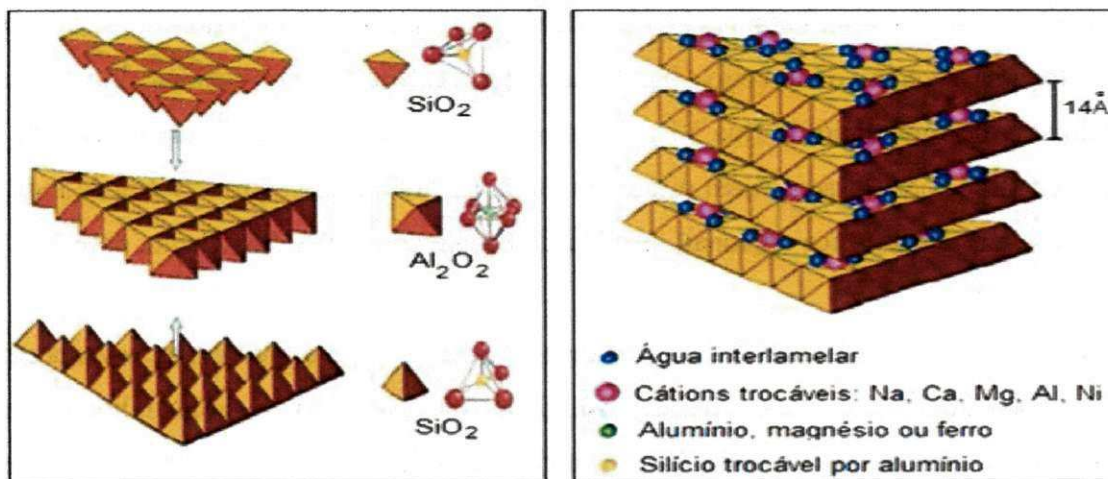
Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	CaO	Outros	Total
Argila Brasgel	66,59	16,53	10,12	0,40	2,13	1,56	2,67	100

Fonte: PATRÍCIO *et. al.*, 2012.

De acordo com os valores da Tabela 2, observa-se que a argila apresenta maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) se confrontado com os outros componentes, totalizando os percentuais acima de 80% na amostra. A argila também apresenta um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas.

A argila bentonítica tem uma vasta gama de utilizações industriais. A composição e estrutura química, tipo de íon permutável e pequenas dimensões dos cristais de esmectita são responsáveis por várias propriedades, incluindo uma grande área de superfície quimicamente ativa, uma elevada capacidade de troca de cátions e superfície interlamelar com características excepcionais de hidratação (AYARI, 2005). A estrutura das argilas esmectíticas é mostrada é Figura 4.

Figura 4 - Estrutura das argilas esmectíticas.



Fonte: GRIMSHAW, 1971 apud MARTINS, 2007.

As bentoníticas caracterizam-se por apresentar:

- partículas muito finas;
- elevada carga superficial;
- alta capacidade de troca catiônica;
- elevada área superficial;
- inchamento quando em presença de água.

Essas características resultam em propriedades que determinam o seu uso industrial.

Dentre as principais utilizações da argila destaca-se:

- componente de fluidos utilizados para perfuração de poços de petróleo;
- aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição;
- pelletização de minério de ferro;
- descoramento de óleos e clarificação de bebidas;
- impermeabilizante de solos;
- absorvente sanitário para animais de estimação;
- carga mineral em produtos farmacêuticos, rações animais, produtos cosméticos e outros; agente plastificante para produtos cerâmicos;
- composição de cimento, entre outros (ALBARNAZ, 2009).

Devido as propriedades e abundância da argila bentonítica no Estado, este estudo visa propor também novas formas de utilização para esta argila. Segundo os últimos dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) referentes ao ano de

2012, a distribuição geográfica das reservas nacionais de bentonítica é a seguinte: Paraná (44,2%), São Paulo (24,1%), Paraíba (21,1%), Bahia (8,5%) e Rio Grande do Sul (2,0%). Ou seja, a Paraíba ocupa o terceiro lugar nacional, estando suas jazidas localizadas principalmente no município de Boa Vista, distante 60 km da cidade de Campina Grande e 180 km da capital João Pessoa. Além disso, em 2012, a Paraíba concentrou 79,6% de toda a produção bruta de bentonítica nacional, seguida da Bahia, com 13%, São Paulo, com 7%, e Paraná, com 0,4%.

Metais podem ser removidos através da adsorção em argila, apresentando vantagens como elevada eficiência, baixo custo, facilidade de operação e aplicabilidade em concentrações muito baixas. Segundo Ayari (2005) a abundância da argila bentonítica e seu baixo custo são susceptíveis de torná-lo um forte candidato como um adsorvente para a remoção de metais pesados.

A principal vantagem do processo com o uso de argila é a capacidade de reter compostos orgânicos. Segundo La GREGA et al. (1994), os complexos argilominerais foram recentemente empregados em conjunto com outros agentes de estabilização, de modo a aprisionar a parte orgânica do resíduo que não são retidos, quando se usam pozolanas, hidróxido de cálcio (cal) e cimento como aglomerante (BRITO & SOARES, 2009).

2.5. ALTERNATIVAS PARA DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

Dentre as tecnologias de tratamento de resíduos incluem o tratamento físico, tratamento químico, o tratamento biológico, incineração, e solidificação ou tratamento de estabilização. A seleção da tecnologia mais eficaz depende das características dos resíduos a ser tratados. Estes processos de tratamento tem a finalidade de reduzir o volume e a toxicidade de resíduos, ou produzir um material residual final que seja adequado para descarte (VALLERO, 2011).

Hu *et. al* (2013), em seu trabalho intitulado “Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review” reconheceu que nenhum processo específico pode ser considerado como o melhor, uma vez que a cada método está relacionado diferentes vantagens e limitações. Os futuros esforços devem concentrar-se na melhoria das tecnologias atuais e a combinação destes, de forma a cumprir com as recomendações de reutilização de resíduos e regulamentos ambientais.

Apesar dos esforços em reduzir, reutilizar e reciclar, os aterros sanitários ainda representam a principal destinação dada aos resíduos industriais no mundo inteiro, com

poucas exceções. A técnica de depositar resíduos sólidos sobre o solo sofreu avanços ao longo do tempo com o objetivo de não contaminar o meio ambiente e oferecer um tratamento adequado aos resíduos. O Quadro 2 apresenta as formas de destinação final de resíduos.

Quadro 2 - Formas de destinação final de resíduos.

Formas de Destinação Final de resíduos sólidos	Definição
Lixão	Descarga de resíduos a céu aberto ou vazadouro, sem medidas de proteção ao meio ambiente. ⁽¹⁾
Aterro Controlado	Os resíduos sólidos são cobertos com terra, de forma arbitrária, onde reduz os problemas de poluição visual, mas não reduz as poluições do solo, das águas e atmosférica, não levando em consideração a formação de líquidos e gases. ⁽²⁾
Aterro Sanitário	É uma obra de engenharia que acomoda o resíduo ao solo no menor espaço possível, sem causar danos ao meio ambiente ou à saúde pública. ⁽³⁾
Aterro Sanitário Industrial	Utilizado para confinar resíduos industriais, tanto perigosos (Classe I) quanto não inertes (Classe II), à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores se for necessário.

Fonte: ⁽¹⁾ IPT (2000); ⁽²⁾ QUELHAS *et. al.* (2010); ⁽³⁾ ABNT (1983).

Para a realização deste trabalho, a simulação de uma célula de aterro sanitário industrial foi a alternativa proposta para destinação da borra oleosa de petróleo estabilizada com argila bentonítica.

2.5.1. Aspectos Gerais dos Aterros Sanitários

O Aterro Sanitário constitui uma técnica de disposição de resíduos industriais perigosos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores, se necessário (ABNT NBR 842, 1983). Aterro Sanitário Industrial (ASI) é o local correto de disposição final de resíduos potencialmente perigosos à saúde e ao meio ambiente, cuja implantação envolve fatores como a caracterização geográfica, topográfica e hidrogeológica

da área, e requer um elaborado projeto de construção e operação, além da aprovação pelo órgão de controle de poluição ambiental competente (MOLIN *et. al.*, 2010).

Uma questão chave a ser considerada quando se decide optar por este tipo de disposição é a periculosidade do resíduo. Caso o resíduo a ser disposto tenha características que lhe conferem periculosidade, algumas precauções são necessárias, incluindo cobertura da célula do aterro com uma camada de material impermeável, a fim de reduzir a infiltração de água da chuva, a drenagem de águas superficiais, o isolamento do contato dos resíduos com as águas subterrâneas, por impermeabilização do fundo do aterro com materiais impermeáveis, coleta e tratamento do percolato, bem como medidas de segurança necessárias a este tipo de empreendimento (OLIVEIRA, 2003).

Considerando apenas o universo de resíduos recebidos pelas empresas de tratamento associadas da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (ABETRE), em média 76% dos resíduos industriais são dispostos em aterros (Classe I, II A e II B); 18% são processados em fornos de clínquer; 3% são encaminhados para incineração e outros tratamentos térmicos; e outros 3% recebem tratamento biológicos e outros. Vale ressaltar que os resíduos encaminhados para reciclagem ou outras formas de reaproveitamento não estão captados nesse número (FORNARI, 2012).

2.5.2. Critérios para Recebimento de Resíduos Perigosos em Aterro Sanitário

Uma questão chave a ser considerada quando se decide optar por este tipo de disposição é a periculosidade do resíduo. Caso o resíduo a ser disposto tenha características que lhe conferem periculosidade, algumas precauções são necessárias, incluindo cobertura da célula do aterro com uma camada de material impermeável, a fim de reduzir a infiltração de água da chuva, a drenagem de águas superficiais, o isolamento do contato dos resíduos com as águas subterrâneas, por impermeabilização do fundo do aterro com materiais impermeáveis, coleta e tratamento do percolato, bem como medidas de segurança necessárias a este tipo de empreendimento (OLIVEIRA, 2003).

Segundo a Norma ABNT NBR 10.157 (1987), no que diz respeito às condições gerais de operação de Aterro de Resíduos Perigosos, os mesmos não devem aceitar o recebimento de resíduos inflamáveis ou reativos. Estes resíduos, que é o caso da borra oleosa de petróleo, só podem ser aceitos após tratamento prévio (neutralização, diluição, absorção, etc.) e a mistura resultante não mais possuir as características de reatividade ou inflamabilidade. São considerados resíduos industriais perigosos todos os resíduos sólidos, semi-sólidos e os líquidos não passíveis de tratamento convencional, resultantes da atividade industrial e do

tratamento de seus efluentes (líquidos e gasosos) que, por suas características, apresentam periculosidade efetiva ou potencial à saúde humana ou ao meio ambiente, requerendo cuidados especiais quanto ao acondicionamento, coleta, transporte, armazenamento, tratamento e disposição (ABNT NBR 842, 1983).

Se nenhum tratamento é efetuado antes da disposição desses resíduos, as suas características tóxicas, nos pontos de geração e disposição, irão permanecer mais ou menos 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).

No monitoramento destes resíduos, a sua caracterização física, química e biológica (microbiológica) são há bastante tempo utilizadas como parâmetros de avaliação, como por exemplo, pela Resolução nº 397/2008 do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, a qual altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

2.5.3. Monitoramento de Líquidos Percolados em Aterro

Durante o processo de estabilização dos resíduos em aterros são gerados líquidos, denominados lixiviado, percolado e o famoso chorume. Estes líquidos constituem um problema sério relativo à degradação ambiental. O percolado gerado em aterros é decorrente da lixiviação de águas da chuva e de bactérias existentes nos resíduos sólidos que dissolvem a matéria orgânica e formam líquidos escuros, os quais são responsáveis pela mobilização de uma complexa mistura de constituintes orgânicos e inorgânicos (BRITO-PELEGRINI *et. al.*, 2004).

O principal composto tóxico de aterro sanitário é lixiviado, caracterizado por suas altas concentrações de numerosos produtos químicos tóxicos e cancerígenos, como metais pesados e matéria orgânica (Halim et al, 2005;.. Li et al, 2004; Schrab et al, 1993). Por esses e outros fatores que é fundamental monitorar o lixiviado gerado em aterros, com a finalidade de acompanhar a evolução das características físico-químicas desses líquidos percolados e avaliar a degradação dos resíduos sólidos depositados na célula de aterro.

2.5.3.1. Caracterização de Líquidos Percolados

Segundo Ehrig (1992), o lixiviado, percolado ou chorume pode ser caracterizado como a parte líquida da massa de resíduos, que percola através desta, carreando materiais dissolvidos ou suspensos, que constituirão cargas poluidoras ao meio ambiente. Na maioria dos aterros sanitários, o chorume é composto pelo líquido que entra na massa de resíduos, proveniente de fontes externas, tais como: sistema de drenagem superficial, chuvas, lençóis freáticos, nascentes e além daqueles resultantes da decomposição dos resíduos sólidos. A sua formação se dá pela digestão da matéria orgânica, por ação de enzimas produzidas por bactérias.

A composição química de percolados gerados em aterro é extremamente variável, dependendo de fatores que vão desde as condições pluviométricas locais até o tempo de disposição e características do próprio resíduo. No entanto, os principais componentes presentes nesse efluente são: matéria orgânica, sólidos suspensos, metais pesados, dentre outros (LIN & CHANG, 2000).

As características dos líquidos lixiviados dependem de diversos fatores, dentre eles o tipo de resíduo aterrado, o grau de decomposição, clima, estação do ano, idade do aterro, profundidade do resíduo aterrado e tipo de operação do aterro, das condições internas do aterro como temperatura, umidade, entre outros (CATAPRETA *et. al.*, 2009). Estudos realizados com várias amostras de percolados apontam que estes possuem elevada toxicidade, decorrente da presença de metais pesados e de compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos (MOLIN *et. al.*, 2010).

2.5.3.2. Evolução da Composição Química dos Lixiviados

No Quadro 3 apresenta-se a composição típica dos lixiviados segundo EPA (1995) e Tchobanoglous et al. (1993) e pode-se verificar que existe uma redução significativa do valor de DQO da fase ácida para a fase metanogênica e o mesmo acontece no aterro jovem para um aterro velho. Segundo Chen e Bowerman (1974), as condições anaeróbias são estabelecidas pela elevada concentração de matéria orgânica.

Quadro 3 - Composição química típica de lixiviados em diferentes fases do aterro sanitário.

Parâmetros	Fase ácida (EPA, 1995)		Fase Metanogênica (EPA, 1995)		Aterro Novo (<2anos) (Tchobanoglous et al., 1993)		Aterro Velho (>10anos) (Tchobanoglous et al., 1993)
	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Valor Típico	Intervalo
pH	4,5 – 7,5	6,1	7,5 – 9,0	8	4,5 – 7,5	6	6,6 – 7,5
DQO (mg.L ⁻¹)	6000 - 60000	22000	500 - 4500	3000	3000 - 60000	18000	100 – 500
ST (%)	-	-	-	-	200 - 2000	500	100 – 400
N _{amoniacoal} (mg.L ⁻¹)	30 - 3000	750	*	*	10 - 800	200	20 – 40
NTK (mg.L ⁻¹)	50 - 5000	1250	*	*	10 - 800	200	-

*Concentrações destes parâmetros não variam entre as duas fases.

Fonte: Adaptado de EPA, 1995; Tchobanoglous et al., 1993.

A composição dos lixiviados derivados de diferentes aterros sanitários apresenta por norma uma variação, com comportamentos distintos. Pode-se verificar a partir do Quadro 3 que a idade dos aterros e o grau de degradação dos resíduos sólidos têm efeito nas características dos lixiviados.

A concentração de DQO diminui com o aumento da idade do aterro. O pH também varia ao longo da vida dos aterros sanitários, consequência da atividade microbiana. O mesmo acontece com os sólidos suspensos e o nitrogênio total Kjeldahl. A concentração dos metais pesados nos lixiviados, também varia com a idade do aterro.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), localizada na cidade de Campina Grande, Paraíba.

3.1. CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO: Borra Oleosa de Petróleo

O resíduo sólido utilizado, borra oleosa de petróleo, foi obtido na Central de Armazenamento de Alagoas (CINAL). O resíduo foi classificado segundo a ABNT NBR 10.004 (2004). Foram realizadas análises físicas e químicas para caracterizar o resíduo, baseando-se nas recomendações propostas pela APHA (1995), as quais são descritas a seguir.

3.1.1. Teor de Umidade (TU)

O teor de umidade expressa o percentual de água contida no resíduo. Para determinação do teor de umidade foi utilizado o método gravimétrico, descrito no *Standard Methods for the Examination Of Water and Wastewater* (1995). O ensaio consiste em pesar uma amostra do resíduo e colocar em estufa a 105°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) durante 24 horas. Em seguida, este material é esfriado em dessecador e pesado. A umidade percentual é obtida pela equação 1.

$$Umidade(\%) = \left[\frac{(A - B)}{(A - C)} \right] \quad (1)$$

Onde:

A: peso da amostra úmida + cápsula

B: peso do resíduo seco + cápsula

C: peso da cápsula

Na Figura 5 é mostrado o resíduo após secagem em estufa a 105°C durante 24 horas.

Figura 5 - Resíduo após secagem.



Fonte: LABGER.

3.1.2. Sólidos Totais 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. Para a análise de sólidos totais utilizou-se o método gravimétrico descrito pela APHA (1995).

Para determinação de sólidos totais e frações usam-se as expressões 2, 3 e 4.

$$\text{Sólidos Totais}(\%) = \left[\frac{(A - B)}{(C - R)} \right] \quad (2)$$

$$\text{Sólidos Voláteis}(\%) = \left[\frac{(A - D)}{(A - R)} \right] \quad (3)$$

$$\text{Sólidos Fixos}(\%) = \left[\frac{(D - B)}{(A - R)} \right] \quad (4)$$

Onde:

A: peso da amostra seca + cápsula

B: peso da cápsula

C: peso da amostra úmida + cápsula

D: peso do resíduo calcinado + cápsula

Na Figura 6 é apresentada a mufla usada para calcinar o resíduo e o resíduo após calcinação a 550°C durante 1 hora.

Figura 6 - Ilustração do ensaio de sólidos totais: (a) Mufla e (b) Resíduo calcinado.



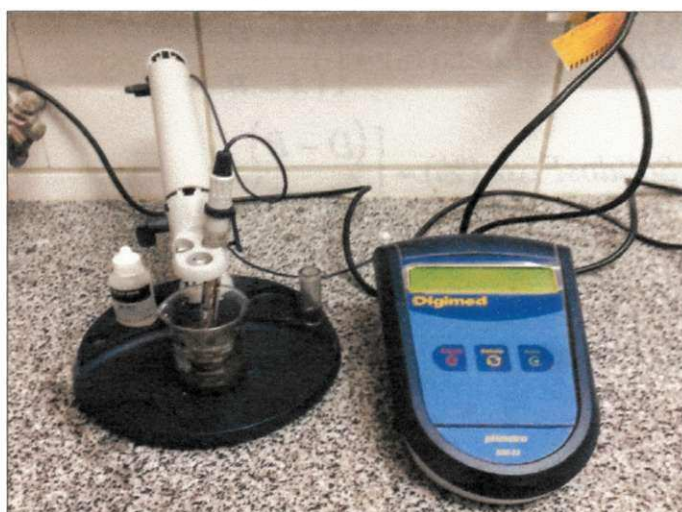
Fonte: LABGER.

3.1.3. Potencial Hidrogeniônico (pH)

A análise de determinação do pH (potencial hidrogeniônico) da amostra é uma análise usada universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade da amostra e é realizado, preferivelmente, a partir da amostra com sua umidade natural. Para a determinação deste parâmetro, foi utilizado o método potenciômetro em suspensão aquosa. A determinação do pH da borra oleosa foi feita em suspensão com água destilada fervida, após agitação da mistura e repouso por 3 horas.

Na Figura 7 é mostrado o pHmetro utilizado para leitura do pH da borra oleosa.

Figura 7 - pHmetro



Fonte: LABGER.

3.1.4. Teor de Óleos e Graxas (TOG) – Método gravimétrico

Na determinação de óleos e graxas não se mede uma quantidade absoluta de uma substância específica, mas determina-se quantitativamente a substância solúvel em um solvente. Quer dizer que são consideradas graxas os ácidos graxos, as gorduras animais, os sabões, as graxas, as ceras, os óleos vegetais e qualquer outro tipo de substância que o solvente consegue extrair de uma amostra acidificada, que não se volatilizam durante a evaporação. Utilizou-se para determinação deste parâmetro a Norma CETESB L5. 142 – *Determinação de Óleos e Graxas em Águas – Método de Extração por Solvente método A e C*. Para esse ensaio foi utilizado 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). Esse método consiste na extração por solvente. Promovendo-se o contato da matriz/extrato lixiviado com o solvente orgânico (n-hexano), a fim de que o óleo presente seja solubilizado pelo agente extrator. Posteriormente, através do processo de destilação, terá o óleo separado e o solvente recuperado para este poder ser reutilizado no processo de extração.

O cálculo da concentração de Óleos e Graxas é dado pela equação 5.

$$O \& G (g / L) = \frac{[(PBRA - PBA) - (PBRB - PBB)] \times 1000}{VA} \quad (5)$$

Onde:

PBRA: massa do balão com amostra de óleos e graxas contida no solvente extrator (g);

PBRB: massa do balão mais resíduo deixado pelo solvente da prova em branco (g);

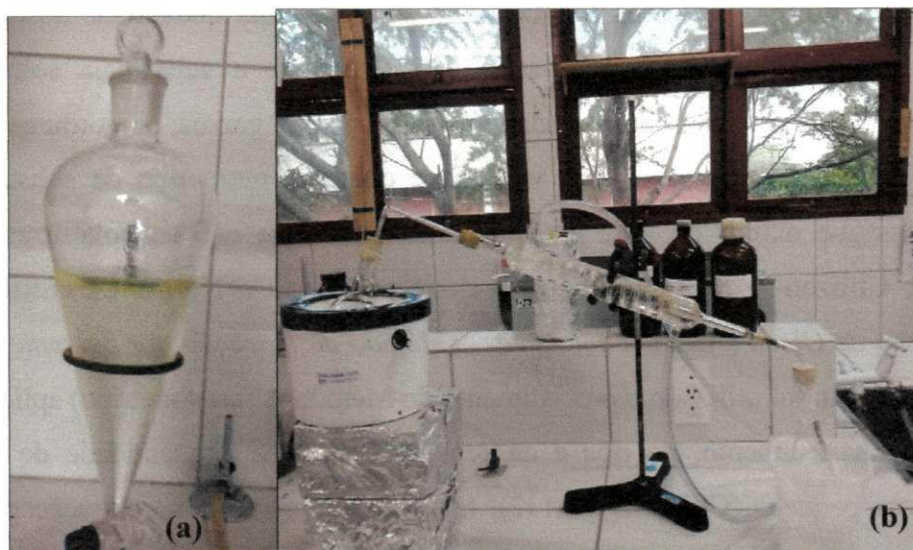
PBA: tara do balão que recolheu o solvente extrator de óleos e graxas presentes (g);

PBB: tara do balão que recolheu o solvente da prova em branco (g);

VA: volume da amostra (mL).

Na Figura 8 é apresentada a extração de óleos e graxas a partir do extrato lixiviado, utilizando-se o funil de separação.

Figura 8 - Ensaio de óleos e graxas: (a) Funil de separação para extração de óleos e graxas e (b) destilação.

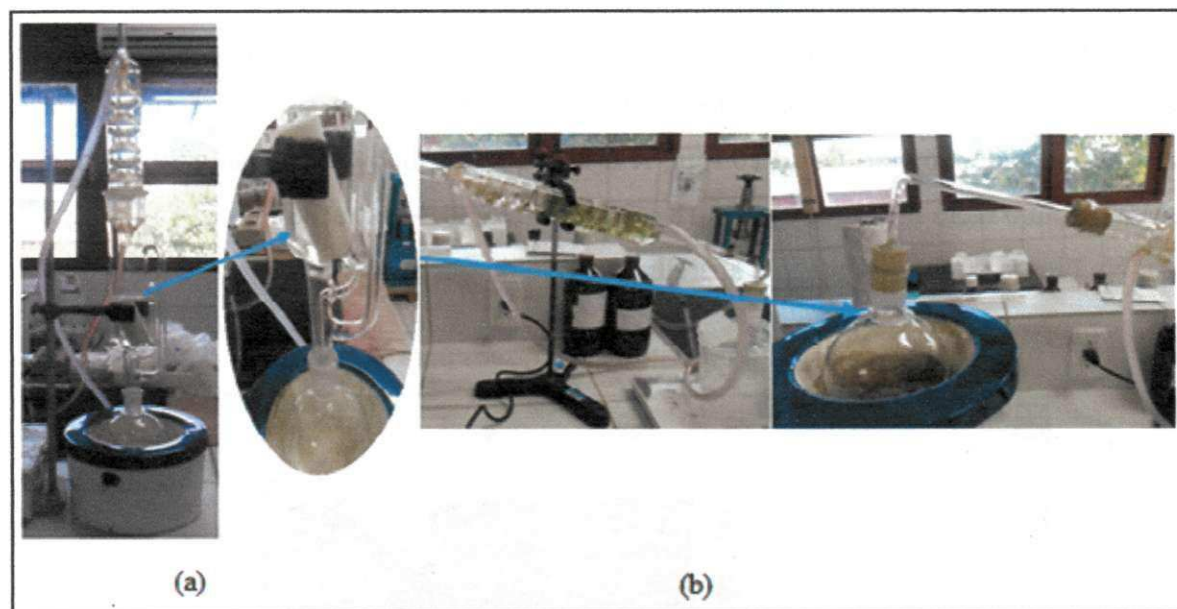


Fonte: LABGER.

3.1.5. Teor de Óleos e Graxas (TOG) em Base seca

Utilizou-se o Procedimento do Método C da extração em Soxhlet, modificado - CETESB L5.142, o qual se aplica a lodos e outras amostras sólidas ou semi-sólidas. Num becker de 150 mL pesou-se aproximadamente 20 g do resíduo (precisão $\pm 0,5g$); adiciona-se HCl concentrado até $pH = 1$ e em seguida adicionou-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 ficou em repouso por 15-30 minutos. O material estabilizado 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 será coberto com lã de vidro e extraído em soxhlet com 250 mL de solvente em balão tarado, a 20 ciclos/hora (Figura 9 (a)). O frasco e a lã de vidro serão lavados com solvente; o solvente deverá ser destilado e recolhido (Figura 9 (b)). O balão foi esfriado em dessecador por 30 minutos exatamente e pesado em seguida.

Figura 9 - Sistema extrator Soxhlet: (a) Manta de aquecimento e (b) Sistema destilador – manta de aquecimento.



Fonte: LABGER.

O cálculo da porcentagem de óleos e graxas é dado pela equação 6.

$$\text{ÓleosGraxas(\%)} = \left[\frac{(A - B) * 100}{C * D} \right] \quad (6)$$

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.

3.1.6. Ensaio de Lixiviação

O ensaio de lixiviação segue a norma ABNT NBR 10.005 (2004) e servirá de base para determinar a eficiência de retenção e realizar o balanço de massa.

De acordo com a ABNT NBR 10.005 (2004), inicialmente foi feito o teste para a determinação da solução de extração, que consiste em medir o pH de uma solução feita com o material a ser lixiviado e água deionizada.

Como o pH obtido foi maior que 5,0, adicionou-se 3,5 mL de ácido clorídrico 0,1N e aqueceu-se a 50°C por 10 minutos. O pH foi lido novamente, e por estar abaixo de 5,0, utilizou-se a solução de extração preparada adicionando-se 11,4 mL de ácido acético glacial e

128,6 mL de hidróxido de sódio 1N em água deionizada, completando-se o volume para dois litros.

A amostra e a solução de extração foram colocadas em frascos e acondicionadas em agitador rotatório de frascos, conforme Figura 10. Em seguida, a solução é submetida à agitação no agitador rotatório com 30 rpm, relação líquido-sólido (L/S) igual a 20:1 e tempo de contato com o meio lixiviante igual a 18 ± 2 horas (tempo de extração).

Na Figura 10 é apresentado o aparelho rotativo de frascos para lixiviação.

Figura 10 - Agitador rotatório de frascos para lixiviação.



Fonte: LABGER.

Após o tempo de extração, as amostras foram filtradas e acondicionadas em frascos de polietileno para posterior determinação das concentrações de metais.

3.1.7. Metais Pesados

As concentrações de metais foram determinadas a partir dos extratos lixiviado e solubilizado do resíduo, os quais foram analisados através da Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) no Laboratório do Fundo de Fomento à Mineração (FUNMINERAL), localizado na cidade de Goiânia, estado de Goiás. No Anexo A encontra-se os resultados da concentração de metais pesados.

3.1.8. Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)

O método consiste em uma completa digestão das amostras em ácido sulfúrico concentrado com catalisadores tais como sais de cobre e titânio em alta temperatura. Outros aditivos podem ser introduzidos durante a digestão de maneira a aumentar o ponto de ebulição do ácido sulfúrico.

▪ Base Líquida

A primeira etapa consiste na digestão da amostra, tomou-se uma alíquota da amostra, em média 10 mL. Acrescenta-se 10 mL da solução digestora e leva-se ao bloco digestor, aumentando-se a temperatura gradativamente, até atingir uma temperatura de 350°C, a amostra só será retirado do bloco digestor quando apresentar uma coloração esverdeada. A segunda etapa é a destilação da amostra, coloca-se o tubo com a amostra digerida no microdestilador. Acrescenta 10 mL da solução alcalinizadora de NaOH. Na saída do condensador é colocado um erlenmeyer com 10 mL da solução de ácido bórico. A destilação ocorre até a solução chegar a 50 mL. A terceira etapa é a titulação, onde o produto final da destilação contido no erlenmeyer é titulado com uma solução de ácido sulfúrico 0,02 N.

A Figura 11 mostra os aparelhos utilizados durante o ensaio. O teor de nitrogênio amoniacal é obtido substituindo os dados na equação 7.

$$NTK = \frac{N_T \times (V_T - V_{PB}) \times 14000}{V_A} \quad (7)$$

Onde:

NTK: Teor de NTK (mg.L^{-1});

N_T : Normalidade do titulante (N);

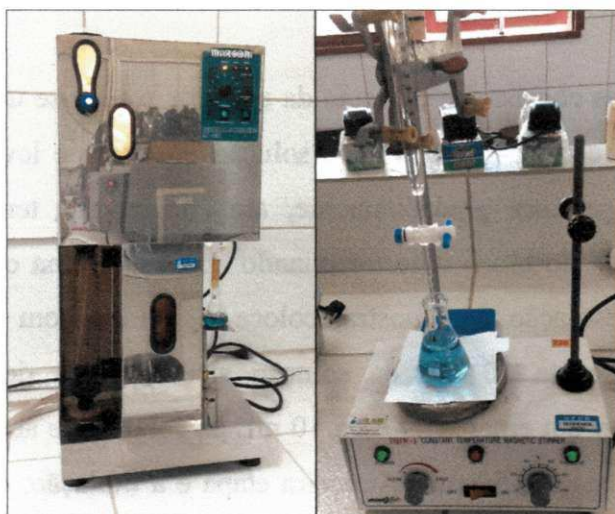
V_T : Volume gasto na titulação (mL);

V_{PB} : Volume gasto na prova em branco (mL);

V_A : Volume da amostra (mL).

Figura 11 - Digestor, microdestilador e titulação.





Fonte: LABGER.

▪ Base Seca

O primeiro passo consiste na digestão da amostra, toma-se uma alíquota de 0,1 g da amostra. Acrescenta-se 10 mL da solução digestora e leva-se ao bloco digestor, aumentando-se a temperatura gradativamente, até atingir uma temperatura de 350°C, a amostra só será retirado do bloco digestor quando apresentar uma coloração esverdeada. A etapas seguintes são semelhantes a metodologia descrita para base líquida. O teor de nitrogênio amoniacal foi obtido substituindo os dados na equação 8.

$$NTK = \frac{28 \times (V_T - V_{PB})}{P_{amostra} \times 1000} \quad (8)$$

Onde:

NTK: Teor de NTK (mg.L⁻¹);

V_T: Volume gasto na titulação (mL);

V_{PB}: Volume gasto na prova em branco (mL);

P_{amostra}: Peso da amostra (g).

3.1.9. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O princípio do método de análise da demanda química de oxigênio consiste na oxidação de matéria orgânica, quando aquecidos com uma solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico. A oxidação da amostra ocorre num bloco digestor, mostrado na Figura 12, a uma temperatura de 150 ± 2°C por 2 horas ± 5 minutos, conforme metodologia descrita pelo Standard Methods for the Examination Of Water And Wastewater (1995).

Figura 12 - Bloco Digestor para ensaio de DQO.



Fonte: LABGER.

Os dados da DQO são expressos em termos de miligramas de oxigênio por litro, utilizando a equação 9.

$$DQO \left(\frac{mgO_2}{l} \right) = \frac{(VPB - VPA)}{VP} \quad (9)$$

Onde:

VPA: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova que contém a amostra, ml;

VPB: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova em branco, ml;

VP: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova padrão, ml.

3.2. TESTES PRELIMINARES: Quatro Células Experimentais

Antes da montagem da célula de aterro sanitário industrial (ASI) experimental, foram realizados testes preliminares com a finalidade de definir qual a configuração que seria utilizada para avaliar o comportamento dos contaminantes presentes no resíduo.

Os testes consistiram em propor quatro formas diferentes para montagem das células de aterro sanitário industrial (ASI) experimental, variando as camadas do aterro e a forma de disposição do resíduo sobre o aterro. A montagem das células teste foi feita em garrafas PET (2 litros). As células teste foram montadas com camadas de pedrisco, areia grossa, areia fina e argila. Após a montagem, durante seis meses, foram realizadas simulações de chuva e então, o percolado foi sendo coletado periodicamente.

Para avaliar o comportamento dos contaminantes frente às condições de precipitação adotada, realizou-se as seguintes análises para o percolado: a) pH, b) teor de óleos e graxas

(TOG), c) demanda química de oxigênio (DQO), d) metais, e) sólidos e suas frações e f) nitrogênio total Kjeldahl (NTK), conforme as metodologias e métodos descritos no item 3.1 deste capítulo. Na Figura 13 são apresentadas as quatro células teste que representam os testes preliminares.

Figura 13 - Células teste de ASI.



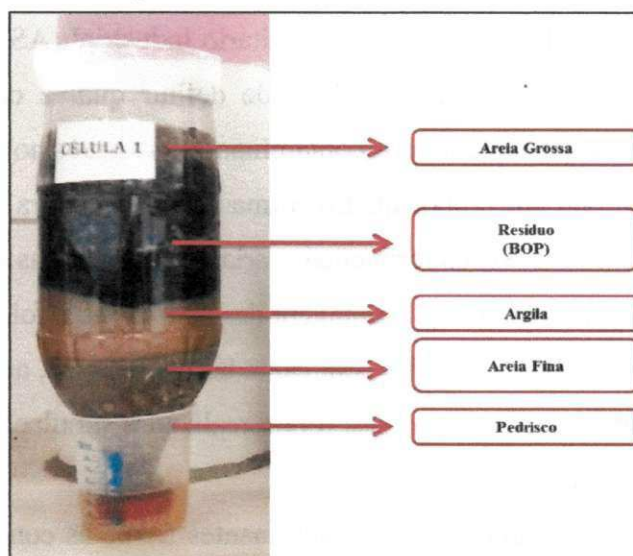
Fonte: LABGER.

A seguir são descritas detalhadamente as configurações de cada célula teste.

Célula Teste 1

A Figura 14 mostra a célula teste 1. Nesta célula adicionou-se os seguintes materiais na respectiva ordem: pedrisco, areia fina, argila, resíduo (BOP) e areia grossa. O resíduo (BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO) foi disposto diretamente sobre a camada de argila sem nenhum pré-tratamento. Areia grossa foi a camada de cobertura desta célula teste.

Figura 14 - Célula teste 1 de ASI.



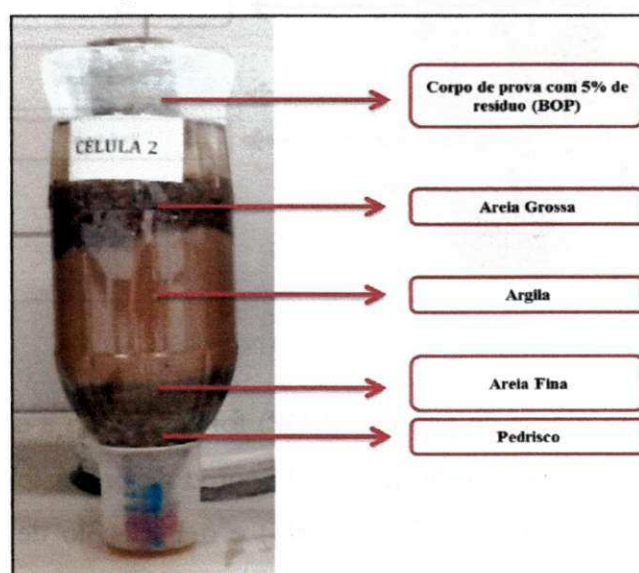
Fonte: Elaborada pela autora.

Célula Teste 2

A Figura 15 mostra a célula teste 2. Nesta célula adicionou-se os seguintes materiais na respectiva ordem: pedrisco, areia fina, argila, areia grossa e acima dessa camada, o corpo de prova que foi preparado com um percentual de 5% de resíduo (borra oleosa de petróleo).

Nesta célula teste, não houve camada de cobertura, com a finalidade de avaliar o seu comportamento dispondo o resíduo estabilizado sem camada de cobertura.

Figura 15 - Célula teste 2 de ASI.



Fonte: Elaborada pela autora.

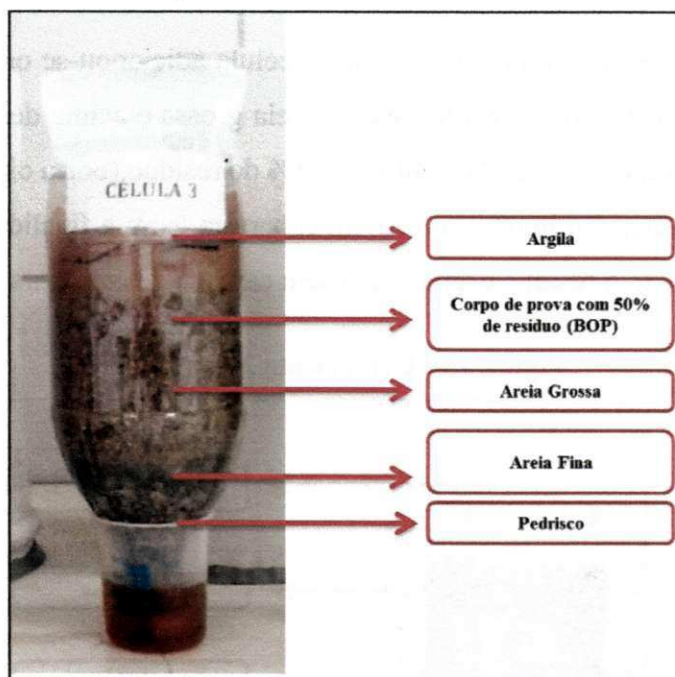
O corpo de prova (CP) foi preparado seguindo as seguintes etapas determinadas pela ABNT NBR 7215 (1996) e o Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados/Solidificação proposto por Brito & Soares (2007).

As condições utilizadas na preparação dos corpos de prova foram: aglomerante composto por uma mistura de Cimento Portland Comum (CPC) e areia fina, adicionou-se 5% de borra em relação à massa de aglomerantes e um tempo de cura de 7 dias.

Célula Teste 3

A Figura 16 mostra a célula teste 3. Nesta célula adicionou-se os seguintes materiais na respectiva ordem: pedrisco, areia fina, areia grossa, corpo de prova e argila. O corpo de prova foi posicionado no interior da camada de areia grossa e coberto com a camada de cobertura, constituída de argila.

Figura 16 - Célula teste 3 de ASI.



Fonte: Elaborada pela autora.

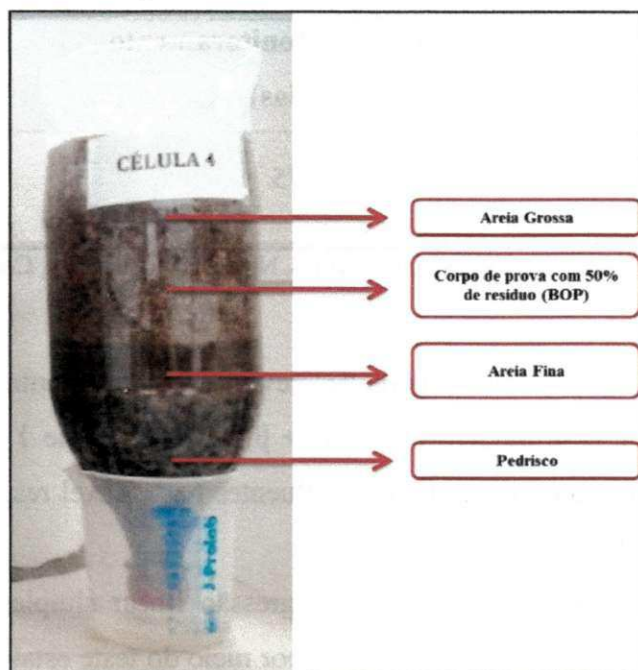
O resíduo borra oleosa de petróleo (BOP) foi submetido a estabilização/solidificação antes de ser disposto na célula teste de ASI. O corpo de prova foi preparado conforme as etapas propostas pela ABNT NBR 7215 (1996) e o Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados/Solidificação proposto por Brito & Soares (2009).

As condições utilizadas na preparação dos corpos de prova foram: aglomerante composto por uma mistura de Cimento Portland Comum (CPC) e areia fina, adicionou-se 50% de borra em relação à massa de aglomerantes e um tempo de cura de 7 dias.

Célula Teste 4

A Figura 17 mostra a célula teste 4. Nesta célula adicionou-se os seguintes materiais na respectiva ordem: pedrisco, areia fina, corpo de prova e areia grossa. O corpo de prova foi posicionado no interior da camada de areia grossa. Ou seja, a camada de cobertura desta célula teste foi areia grossa.

Figura 17 - Célula teste 4 de ASI.



Fonte: Elaborada pela autora.

O resíduo borra oleosa de petróleo (BOP) foi submetido a estabilização/solidificação antes de ser disposto na célula piloto de aterro sanitário (ASI). O corpo de prova foi preparado conforme as etapas propostas pela ABNT NBR 7215 (1996) e o Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados/Solidificação proposto por Brito & Soares (2007).

O corpo de prova foi preparado com uma mistura de 50 % de borra oleosa de petróleo e o restante de cimento Portland comum e areia fina e tempo de cura de 7 dias.

Após a classificação da borra oleosa de petróleo e a sua caracterização, além dos testes preliminares foi realizado o planejamento experimental.

3.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Neste trabalho foi usada a análise de regressão, que é uma técnica estatística para modelar e investigar a relação entre variáveis. Um modelo de regressão que contenha um ou mais de um regressor é chamado de um modelo de regressão linear (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

A Tabela 3 mostra os parâmetros do planejamento adotado.

Tabela 3 - Parâmetro do planejamento do experimento.

Tratamento	Tempo de Monitoramento (dias)	Resposta (Y^1)
Célula de ASI Experimental	75	Y_1

¹Y = pH, DQO, NTK, O&G, ST, STV, STF, Metais Pesados, Nitrogênio amoniacal, Condutividade.
Fonte: Elaborada pela autora.

Um modelo de regressão linear pode descrever essa relação entre variáveis de entrada com a variável de saída, esse modelo é $Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \varepsilon$, em que Y representa a variável resposta medida, x_1 representa um dos fatores influentes na variável resposta, e ε é um termo de erro aleatório ou resíduo.

A verificação do modelo proposto da regressão linear simples pode feita segundo recomendação de Montgomery e Runger (2003), por meio do teste estatístico de hipóteses em relação aos parâmetros do modelo:

- Hipótese de Nulidade (H_0): $\beta_1 = 0$
- Hipótese Alternativa (H_a): $\beta_1 \neq 0$

Com uma probabilidade de $\alpha = 0,05$, serão observadas essas hipóteses quanto à significância da regressão, onde a hipótese de nulidade ($H_0: \beta_1 = 0$) é equivalente a concluir que não ocorre relação linear entre $x(\text{tempo})$ e $Y(\text{resposta})$. Enquanto que a hipótese alternativa ($H_1: \beta_1 \neq 0$) equivale a afirmar que ocorre relação linear entre $x(\text{tempo})$ e $Y(\text{resposta})$, ou seja, o valor esperado de Y é afetado pelos valores de x .

Deste modo, a relação linear entre a variável aleatória (y , *variável dependente*) e a variável não aleatória (x , *variável independente*) é descrita pela equação 10.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon \quad (10)$$

Onde:

β_0 e β_1 são os parâmetros do modelo e (ε) é o erro aleatório associado à determinação de y . O y foi associado à resposta dada pelo monitoramento das células enquanto que x é o tempo. Portanto, esse é o modelo de regressão linear simples, porque ele tem apenas uma variável independente ou regressor.

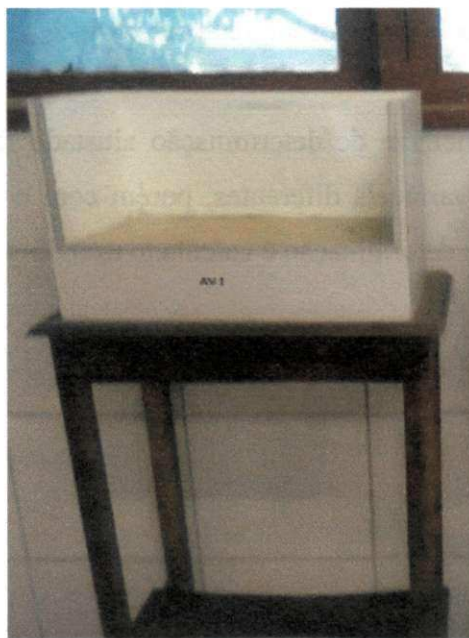
A Tabela 4 mostra a saída computacional do *Minitab 17.0*, para a análise de regressão.

3.4.1. Montagem da Célula de Aterro Sanitário Industrial (ASI) Experimental

A montagem será dividida em duas etapas: a montagem e enchimento da célula.

A célula experimental de aterro sanitário industrial (ASI) foi construída em material acrílico, com lâmina de acrílico de 2 mm de espessura, com dimensões de 50 x 40 cm, e altura de 25 cm, além de uma folga de 3 cm. A Figura 18 apresenta a célula de Aterro Sanitário experimental.

Figura 18 - Célula de aterro sanitário industrial experimental (ASI).

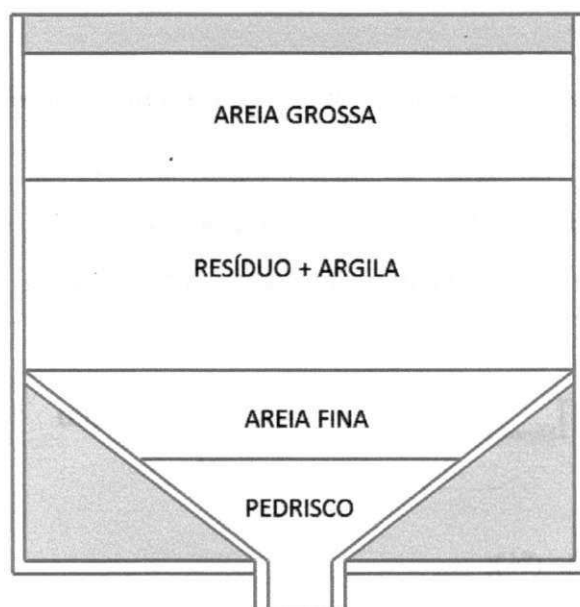


Fonte: LABGER.

A Figura 19 apresenta a configuração da célula de aterro sanitário industrial experimental e os componentes. A camada de cobertura composta por areia grossa para facilitar a passagem da precipitação dentro da célula e a camada de base composta por pedrisco e areia fina.

A Tabela 5 apresenta a composição exata do material a ser utilizado para enchimento da célula experimental.

Figura 19 - Configuração da célula.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5 - Enchimento da célula experimental.

BASE	CÉLULA 1 (g)
BRITA	2000,17
AREIA GROSSA	4551,92
AREIA FINA	500,18
TOTAL	7052,27

Fonte: Elaborada pela autora.

3.4.2. Monitoramento da Célula de Aterro Sanitário Industrial (ASI) Experimental

Na célula experimental de aterro sanitário industrial (ASI), será colocado o resíduo borra oleosa de petróleo misturado com argila para ser estabilizado, o qual foi monitorado por 75 dias com simulações de chuva. O percolado foi coletado periodicamente para analisar o teor de contaminantes.

Após o monitoramento, foi determinada a eficiência de retenção e o balanço de massa do processo de estabilização para alguns contaminantes avaliados: a) teor de óleos e graxas (TOG), b) demanda química de oxigênio (DQO), c) metais (Cromo e Chumbo), d) sólidos e suas frações, e) nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e f) nitrogênio amoniacal, conforme as metodologias e métodos descritos no item 3.2 deste capítulo.

3.5. BALANÇO DE MASSA E EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES

3.5.1 Cálculo da Eficiência de Retenção dos Contaminantes no Material Estabilizado

A eficiência de retenção foi determinada em função das concentrações dos contaminantes no material estabilizado, conforme a equação 12. O objetivo foi avaliar a eficiência de retenção dos contaminantes após estabilização e disposição em ASI experimental.

$$[X]_{\text{Eficiência Retenção(\%)}} = \frac{[z]_{\text{Inicial}} - [y]_{\text{Final}}}{[z]_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

[X]: Eficiência de retenção (%);

[y]_{Final}: Concentração final do contaminante (mg.kg⁻¹);

[z]_{Inicial}: Concentração inicial do contaminante (mg.kg⁻¹).

Observação:

A concentração do extrato lixiviado em mg.kg⁻¹ é obtida após a determinação do contaminante em 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 equação 13.

$$[\text{mg.Kg}^{-1}] = \text{mg.L}^{-1} \times \text{L.kg}^{-1} \quad (13)$$

3.5.2. Cálculo do Balanço de Massa dos Contaminantes

O balanço de massa foi aplicado para avaliar a atenuação(acumulação) dos contaminantes após a estabilização do resíduo utilizando argila e disposição em célula de ASI experimental. Este balanço foi feito em termos da massa de aplicação, acumulação (atenuação) e transformação dos contaminantes na borra oleosa de petróleo (BRITO & SOARES, 2009). O cálculo do balanço de massa foi feito aplicando a equação 14.

$$\text{Massa}_{\text{(Acumulada)}} = \text{Massa}_{\text{Aplicada(Inicial)}} - \text{Massa}_{\text{Transformada (Final)}} \quad (14)$$

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO: BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO

O resíduo foi classificado de acordo com o procedimento descrito pela ABNT NBR 10.005 (2004). A toxicidade do resíduo foi avaliada de acordo com ABNT NBR 10.005 (2004).

Na Tabela 6 estão apresentadas as concentrações de metais presentes na borra oleosa do petróleo.

Tabela 6 - Concentrações de metais presentes no extrato lixiviado do resíduo.

Metal	Valor (mg.L ⁻¹)	Valor (mg.kg ⁻¹)	LMP (mg.L ⁻¹)
Cd	0,031	0,480	0,5 ⁽¹⁾
Pb	0,400	8,000	1 ⁽¹⁾
Co	0,130	2,600	1 ⁽³⁾
Cu	0,140	0,660	1 ⁽²⁾
Cr	8,270	165,400	5 ⁽¹⁾
Ni	0,170	3,400	2 ⁽²⁾
Zn	0,790	15,800	5 ⁽²⁾

LEGENDA: ⁽¹⁾Anexo F da ABNT NBR 10004, 2004; Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação; ⁽²⁾RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, 2005; ⁽³⁾NT – 202 R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos.

Fonte: Dados da Pesquisa.

As concentrações de metais presentes na borra oleosa do petróleo foram obtidas através da análise de concentração de metais presentes no extrato lixiviado do resíduo por espectrometria de absorção atômica (AAS).

Os resultados da Tabela 6 estão apresentados em mg.L⁻¹ conforme norma de classificação de resíduos (ABNT, 2004) e em mg.kg⁻¹ conforme o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S (Brito & SOARES, 2009). Para o LMP do metal Cromo (LMP = 5 mg.L⁻¹), a

borra apresentou $8,27 \text{ mg.L}^{-1}$. Este valor está acima dos Limites Máximos Permissíveis (LMP), logo esse resíduo apresenta a característica de toxicidade e é classificado como Classe I (perigoso), com código de identificação D009. Os demais metais analisados encontram-se abaixo do LMP.

Na Tabela 7 estão apresentadas as características físico-químicas analisadas na borra oleosa de petróleo.

Tabela 7 - Caracterização físico-química da borra oleosa de petróleo.

Parâmetro	Valor
Teor de Umidade (%)	45,10
Sólidos Totais (%)	54,90
Sólidos Totais Voláteis (%)	28,05
Sólidos Totais Fixos (%)	71,95
NTK (mg.kg^{-1})	140,00
pH	6,06
DQO (mg.L^{-1})	5000,00
Óleos e Graxas (mg.L^{-1})	46,00

Fonte: Dados da Pesquisa.

Analisando os dados da Tabela 7, constata-se que a borra contém 45,1% de água. O pH é usado para expressar o grau de acidez ou basicidade da borra e avaliar a reatividade do resíduo. Neste caso, o valor de pH (6,06) indica que o resíduo analisado não apresenta reatividade, pois segundo a ABNT NBR 10004:2004, resíduos com $\text{pH} \leq 2$ e $\text{pH} \geq 12$ são considerados reativos. O teor de sólidos voláteis (28,05%) 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 e outros hidrocarbonetos facilmente volatilizáveis à temperatura de 550°C . O elevado teor de sólidos fixos (71,95%) sugere a presença de materiais inorgânicos ou minerais, como areia, considerados inertes e que são comuns neste tipo de resíduo (OLIVEIRA, 2003).

O teor de óleos e graxas apresentou uma concentração de 46 mg.L^{-1} , ultrapassando o limite de 20 mg.L^{-1} , estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2005 para efluentes de

qualquer fonte poluidora. Além disso, é importante ressaltar que a análise de óleos e graxas indica um potencial de risco ambiental, uma vez que muitas substâncias consideradas perigosas podem está dissolvidas na fração oleosa do resíduo.

Os valores encontrados para NTK (140 mg.kg^{-1}) e DQO (5000 mg.L^{-1}) são considerados elevados e expressam a quantidade de matéria orgânica presente no resíduo.

4.2. MONITORAMENTO: células teste de aterro sanitário industrial

As células teste foram avaliadas com o objetivo de determinar a configuração que melhor se adequa para montagem da célula de ASI. Os resultados desta etapa tiveram como objetivo avaliar o comportamento dos elementos contaminantes presentes na borra oleosa de petróleo quando disposta em células teste de aterro industrial com diferentes camadas de cobertura.

Os resultados das concentrações de metais no primeiro percolado gerado podem ser observados na Tabela 8. Dentre a células teste monitorada, a célula 2 não gerou percolado durante todo o tempo de monitoramento. Por isso, não há valores para esta célula.

Tabela 8 - Concentrações de metais no percolado das células teste.

Metal	Valor para a célula 1 (mg.L^{-1})	Valor para a célula 3 (mg.L^{-1})	Valor para a célula 4 (mg.L^{-1})	LMP (mg.L^{-1})
Cd	0,024	< 0,010	0,022	0,5 ⁽¹⁾
Pb	0,170	0,051	0,200	1 ⁽¹⁾
Co	0,110	0,022	0,090	1 ⁽³⁾
Cu	0,075	0,022	0,033	1 ⁽²⁾
Cr	0,058	< 0,010	3,600	5 ⁽¹⁾
Ni	0,170	0,026	0,130	2 ⁽²⁾
Zn	0,048	0,011	0,025	5 ⁽²⁾

LEGENDA: ⁽¹⁾Anexo F da ABNT NBR 10.004, 2004; Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação; ⁽²⁾RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, 2005; ⁽³⁾NT – 202 R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Na Tabela 8 as concentrações de metais nos percolados das células foram significativamente baixas quando comparadas com os limites estabelecidos pela ABNT NBR 10.004 (2004) (anexo F – limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação) e comparando com os resultados obtidos para a borra oleosa de petróleo apresentados na Tabela 6, percebe-se que a concentração de metais diminuiu para todos os metais analisados, com exceção do metal Níquel na Célula 1 que manteve o mesmo valor. A partir dos resultados obtidos, pode dizer que houve uma atenuação dos contaminantes, em especial o cromo que estava presente no resíduo acima dos limites estabelecidos por normas e legislações vigentes.

Nas células teste 1 e 3, isto se deve à capacidade das argilas interagirem com metais através da troca de íons. Estudos realizados por Aubouroux *et al.* (1996) sobre a capacidade de adsorção dos metais chumbo e zinco em argilominerais, concluíram que a fixação de ambos os metais é fortemente controlada pelo mecanismo de troca catiônica.

Com relação a célula teste 2 pode-se dizer que não apresentou percolado, devido a forma como o resíduo foi depositado na célula e a presença da argila em uma das camadas de cobertura. Pois, o resíduo foi depositado na célula na forma de um corpo de prova estabilizado por solidificação preparado com um percentual de 5% de borra oleosa de petróleo.

A célula teste 4 não continha argila em nenhuma das suas camadas, mas mesmo assim o contaminante foi atenuado, pois o resíduo foi depositado num corpo de prova estabilizado por solidificação e continha 50% de resíduo. A concentração do metal cromo não reduziu tanto quanto nas outras células, mas foi satisfatório, pois está abaixo do LMP.

O comportamento do teor de óleos e graxas liberado nos percolados no início e fim do monitoramento é mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentração de óleos e graxas no percolado das células teste.

Valor OeG (mg.L⁻¹)	Célula teste 1 (mg.L⁻¹)	Célula teste 3 (mg.L⁻¹)	Célula teste 4 (mg.L⁻¹)
Inicial	18,800	22,320	29,160
Final	6,416	15,340	13,200

^(*)LMP (Limite Máximo Permissível) – Resolução nº 430 CONAMA, 2011.

Fonte: Dados da pesquisa.

Conforme a Tabela 9, o percolado inicial das células liberou uma carga alta de óleos e graxas, no entanto, inferior à concentração de óleos e graxas determinada para o resíduo bruto, a qual foi de 46 mg.L⁻¹. Porém, os valores ainda estão acima do LMP. Ao avaliar o

percolado final das células teste, todas apresentaram uma diminuição da carga de óleos e graxas e abaixo do limite estabelecido pela legislação vigente.

De acordo com os resultados obtidos no monitoramento das células teste, decidiu-se que a configuração para a célula de ASI experimental seria baseada na Célula teste 1. Desse modo, as camadas foram compostas de pedrisco e areia fina, sobre essas camadas o resíduo foi depositado na célula após estabilização com argila, e na camada de cobertura foi utilizado areia grossa.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA INICIAL E FINAL (ARGILA E BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO)

Os resultados desta etapa tiveram a finalidade de comparar a concentração de contaminantes na mistura, composta por borra oleosa de petróleo e argila natural na proporção de 40% de borra oleosa de petróleo e 60% de argila. A mistura foi analisada nos estados inicial (antes de depositar na célula) e final (após desmontar a célula). Com esses resultados podemos avaliar o processo de estabilização e a destinação do resíduo em célula de aterro. Antes de depositá-la na célula experimental de aterro sanitário industrial, uma amostra da mistura foi caracterizada a partir das análises de:

- pH,
- Condutividade,
- Umidade,
- Sólidos,
- DQO,
- Nitrogênio,
- Óleos e graxas e metais.

Ao término do tempo de monitoramento, a célula de aterro sanitário industrial experimental foi desmontada para analisar a mistura novamente e a partir do balanço de massa, determinar a quantidade atenuada dos principais contaminantes.

Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 10 e os resultados do balanço de massa dos contaminantes estão dispostos no item 4.6 deste capítulo.

Tabela 10 – Dados da Caracterização físico-química da mistura inicial e final.

Parâmetro	Valor Inicial	Valor Final
Teor de Umidade (%)	20,27	23,80
Sólidos Totais (%)	79,73	76,20
Sólidos Totais Voláteis (%)	9,92	10,21
Sólidos Totais Fixos (%)	90,08	89,79
NTK (mg.L ⁻¹)	30,80	23,80
pH	9,43	9,82
Condutividade (μS.cm ⁻¹)	2,30	891,1
DQO (mg.L ⁻¹)	4393,94	2582,13
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	11,49	11,41
Óleos e Graxas (%)	6,83	4,40
Pb (mg.L ⁻¹)	0,15	0,12
Cr (mg.L ⁻¹)	0,30	0,20

Fonte: Dados da pesquisa.

Considerando que a mistura da borra oleosa de petróleo com a argila natural tem a função de estabilizar os contaminantes presentes no resíduo e comparando os dados da Tabela 7 e 10, podemos afirmar que os parâmetros que avaliam o teor de matéria orgânica, sólidos totais voláteis e DQO, diminuíram. E o mesmo aconteceu com os parâmetros que classificam o resíduo como perigoso, óleos e graxas e metais, estes reduziram para níveis aceitáveis, de acordo com a legislação vigente. Vale destacar que estes contaminantes reduziram significativamente e confirma a capacidade que a argila tem em reter óleos e graxas e metais. O pH manteve-se dentro da faixa aceitável ($\text{pH} \leq 2$ e $\text{pH} \geq 12$), e desse modo não apresenta reatividade. O resíduo contém alto teor de água, expresso no teor de umidade e ao misturar com argila diminuiu, devido a capacidade de retenção da argila.

Ao final do monitoramento, os parâmetros diminuíram em sua maioria, com exceção do teor de umidade, devido a adição de água na célula; sólidos totais voláteis; pH e condutividade. O pH varia ao longo da vida dos aterros sanitários, consequência da atividade microbiana pH e condutividade tende a aumentar com o tempo de operação do aterro.

Oliveira (2003) realizou testes físico-químicos no produto solidificado, a fim de verificar a influência da forma de mistura nas características finais do produto solidificado na

proporção de 40% de resíduo borra oleosa de petróleo e 60% de solo argiloso e obteve valores mais elevados que os apresentados na Tabela 10.

4.4. MONITORAMENTO DOS CONTAMINANTES NO PERCOLADO

A caracterização dos líquidos percolados gerados foi realizada por meio da avaliação da evolução com o tempo de alguns parâmetros físico-químicos, a partir de coletas na Célula de Aterro Sanitário Industrial Experimental e de ensaios laboratoriais, referentes ao período de 75 dias, conforme descritos no item 3.4.2.

O percolado da Célula Experimental de Aterro Sanitário Industrial é um líquido de coloração e composição química variada. Os resultados das análises físico-químicas das amostras de percolado da célula de aterro experimental estão apresentados na Tabela 11 e na Tabela 12 estão os resultados da análise de metais.

Tabela 11 - Resultados das análises físico-químicas para os percolados coletados.

Tempo (dia)	pH	k ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	OeG (mg.L^{-1})	DQO (mg.L^{-1})	NTK (mg.L^{-1})	ST (%)	STF (%)	STV (%)
1	8,24	3,13	8,30	531,64	25,20	0,07	50,00	50,00
6	6,86	8,97	10,29	455,70	60,20	0,07	50,00	50,00
11	7,50	7,66	15,80	395,35	18,20	0,52	83,61	16,39
15	6,67	4,97	8,55	320,57	50,40	0,45	73,08	26,92
18	7,59	6,68	14,83	489,36	58,80	0,52	95,00	5,00
26	7,74	9,18	8,28	148,94	32,20	0,75	87,64	13,33
40	7,72	10,08	12,33	170,21	54,60	0,91	85,71	14,29
49	8,32	11,30	12,79	500,00	44,80	2,47	44,30	55,70
56	8,42	12,11	13,49	217,39	36,40	1,08	87,23	12,77
67	8,20	10,67	18,01	236,07	30,80	1,13	88,79	11,21
75	8,34	11,28	7,10	278,64	23,80	0,92	90,65	9,35

Legenda: pH: Potencial Hidrogeniônico; k: Condutividade; OeG: Óleos e Graxas; DQO: Demanda Química de Oxigênio; NTK: Nitrogênio Total Kjeldahl; ST: Sólidos totais; STF: Sólidos Totais Fixos; STV: Sólidos Totais Voláteis.

Fonte: Dados da pesquisa.

Os percolados de aterros sanitários são caracterizados altas concentrações de numerosos produtos químicos tóxicos e cancerígenos, como metais pesados e matéria orgânica (Halim *et. al.*, 2005 apud Gajski *et. al.*, 2012).

Os percolados foram formados pelo complexo de transformações bioquímicas do resíduo sólido depositado no aterro sanitário industrial experimental e por adição de água.

A cor variou entre clara (transparente/amarelo claro) e escura (cor amarelada), baixa condutividade, relativamente alta concentração de nitrogênio e de matéria orgânica, bem como a presença de metais Cromo e Chumbo.

Tabela 12 - Resultado da análise de metais pesados para os percolados coletados.

Tempo (dia)	Pb (mg.L ⁻¹)	Cr (mg.L ⁻¹)
1	0,24	0,028
6	0,11	0,022
11	0,67	0,062
15	0,75	0,055
18	0,37	0,039
26	0,35	0,056
40	0,38	1,86
49	0,35	0,079
56	0,26	0,21
67	0,27	0,26
75	0,23	0,12

Legenda: Pb: Chumbo; Cr: Cromo.

Fonte: Dados da pesquisa.

Conforme os resultados obtidos, o percolado do aterro sanitário industrial experimental apresentou características físicas e químicas de acordo com os parâmetros determinados pela Resolução CONAMA nº 430 (2011) para todos os parâmetros investigados, com exceção do Níquel que apresentou uma concentração 2 vezes superior

ao limite. O metal Pb apresentou uma concentração superior em 50% ao limite máximo, enquanto o metal Cr teve 86% superior ao limite máximo.

Outros trabalhos indicam resultados tipicamente mais preocupantes para percolados de ASI, como por exemplo, o ARIP de Muribeca, PE, o qual apresentou uma concentração de DQO que variou de 500 a 16000 mg.L⁻¹, além de altas concentrações de metais (OLIVEIRA & JUCÁ, 2004).

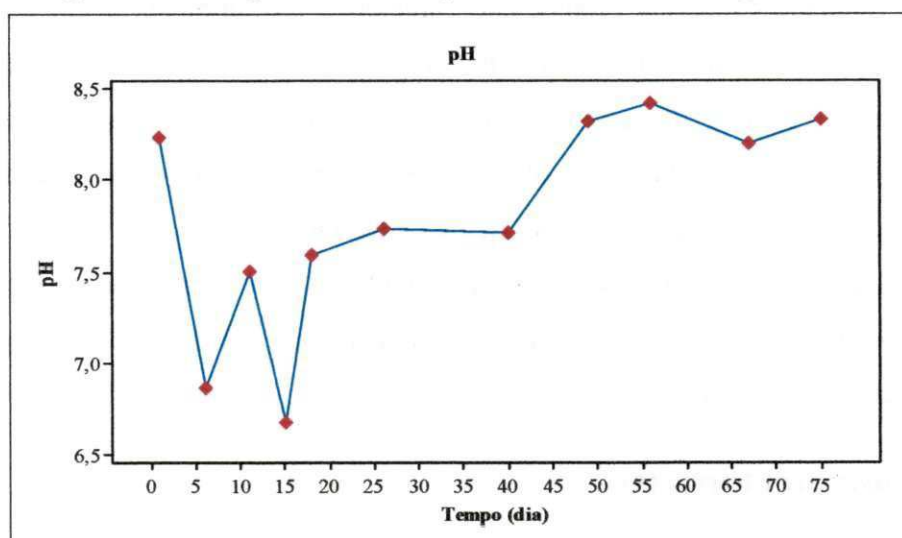
A seguir é apresentada a avaliação do comportamento dos líquidos percolados ao longo de 75 dias de monitoramento.

4.4.1. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH é um parâmetro que retrata o processo de decomposição da matéria orgânica. Em processos de biodegradação anaeróbica, o desenvolvimento de microrganismos está diretamente relacionado com o pH. Os ácidos orgânicos voláteis são indicadores do nível de decomposição e dos processos anaeróbicos, pois são formados na fase acidogênica e consumidos na fase metanogênica (Tchobanoglous *et al.*, 2002).

O comportamento do pH em função do tempo de monitoramento na célula de ASI experimental é apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Comportamento do pH na célula de ASI experimental.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 20, em todos os pontos de amostragem o pH variou entre 6,67 e 8,42, com uma média de 7,78. Segundo Ferreira (2011), que realizou um trabalho de caracterização do lixiviado gerado em um aterro sanitário no Brasil, valores de pH acima de 8 são característicos de lixiviados em estágio avançado de degradação da matéria orgânica.

Pode-se observar que valores de pH acima de 8 ocorreram em sua maioria nos últimos pontos de amostragem, indicando que houve degradação da matéria orgânica do resíduo depositado na célula de ASI experimental. Com exceção do primeiro ponto, este valor pode ser justificado pela elevada quantidade de água que foi adicionada na célula para geração de percolado. Pois, em período chuvoso, os valores de pH são superiores a 8,00.

Os autores apresentados no Quadro 3 verificaram que o pH aumenta ao longo do tempo de exploração dos aterros, o que se pode verificar na célula de ASI experimental em estudo.

O monitoramento do pH também é um fator importante quando se deseja identificar elementos metálicos, visto que a solubilidade destes é em grande parte influenciada pelo pH do meio. Segundo Lu et. al. (1985), o pH de um resíduo e seu lixiviado influenciará processos químicos (precipitação, dissolução, reação redox e sorção) e afetará o processo evolutivo dos constituintes do sistema. Em geral, em condições de pH ácido, ocorrerá: 1) incremento da solubilização de constituintes químicos; 2) decréscimo da capacidade sortiva do resíduo; e 3) incremento entre a troca de íons entre o lixiviado e o material orgânico.

A partir dos dados apresentados na Tabela 11, pode-se observar com exceção do primeiro ponto que o pH dos percolados apresentou uma evolução típica do processo de digestão anaeróbia em aterros sanitários, onde inicialmente o pH apresenta valores abaixo da neutralidade. Segundo Catapreta (2009), isto caracteriza um ambiente ácido no interior da mistura de argila e resíduo depositada na célula de ASI experimental. Isto se deve provavelmente em função do acúmulo de ácidos voláteis, devido a fase acidogênica. Posteriormente, verificam-se valores mais elevados, caracterizando um ambiente alcalino e indicando a transição da fase ácida para a fase metanogênica.

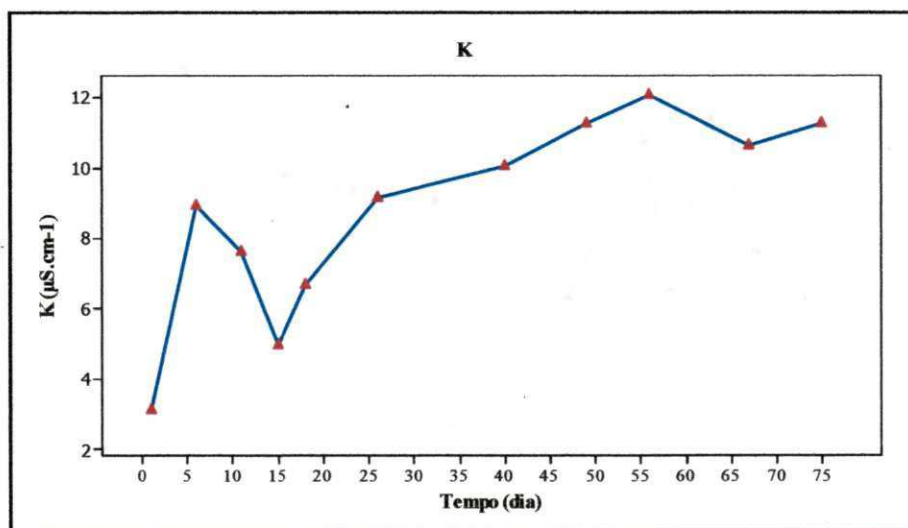
De acordo com a Resolução nº 430 do CONAMA (2011), que estabelece o limite de pH entre 5 e 9 para lançamento de efluente de qualquer fonte poluidora. Temos que, todos os valores situaram-se nesta faixa.

4.4.2. Condutividade Elétrica (k)

A condutividade mostra a concentração de íons dissolvidos nos lixiviados e é medida pela capacidade da solução para transmitir corrente elétrica (JUN *et al.*, 2007).

A Figura 21 apresenta o comportamento da condutividade elétrica nos percolados em função do tempo de monitoramento da célula experimental de ASI.

Figura 21 - Comportamento da condutividade elétrica no percolado da célula experimental de ASI.



Fonte: Elaborada pela autora.

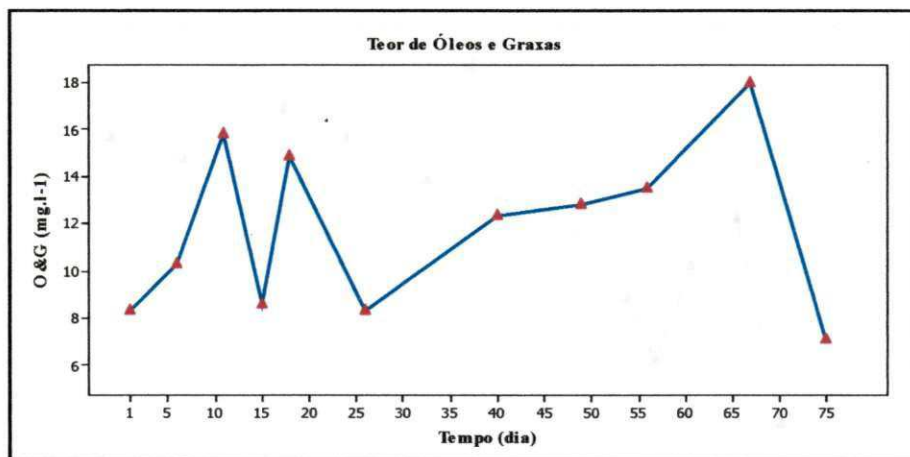
Na Figura 21 é mostrado que inicialmente os valores de condutividade para os percolados foram baixos, mas foi aumentando ao longo do tempo de monitoramento. Os resultados encontrados para condutividade do percolado gerado na célula experimental de ASI variaram de 3,13 a 12,11 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, conforme ilustrado na Figura 21, com valor médio de 8,73 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Estas oscilações nos valores da condutividade indicam que o teor de sais nos lixiviados varia.

De acordo com trabalhos que apresentam estudo sobre o comportamento de lixiviados de aterro sanitário, a condutividade dos lixiviados diminui ao longo do tempo. No aterro estudado por Ziyang *et al.* (2009), o aterro com dois, seis e nove anos de idade apresenta 41,5, 15 e 12,3 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Na célula de aterro em estudo, não se verifica esta diminuição ao longo dos meses de monitoramento. Mas de acordo com os valores obtidos, que não ultrapassou 12,11 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, percebe-se que o comportamento da célula experimental de ASI foi similar a um aterro velho.

4.4.3. Teor de Óleos e Graxas (TOG)

A Figura 22 mostra o comportamento do teor de óleos e graxas em função do tempo de monitoramento da célula de ASI experimental.

Figura 22 - Comportamento do teor de óleos e graxas no percolado da célula de ASI experimental.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores observados indicaram um valor médio de $11,80 \text{ mg.L}^{-1}$, cujo valor mínimo observado foi de $7,10 \text{ mg.L}^{-1}$ e o máximo de $18,01 \text{ mg.L}^{-1}$. O resíduo borra oleosa de petróleo tem um teor de óleos e graxas de 46 mg.L^{-1} , após estabilização com argila natural bentonítica, o teor de óleos e graxas baixou para $11,49 \text{ mg.L}^{-1}$. Ou seja, a mistura com argila reduziu aproximadamente 75% da concentração de óleos e graxas.

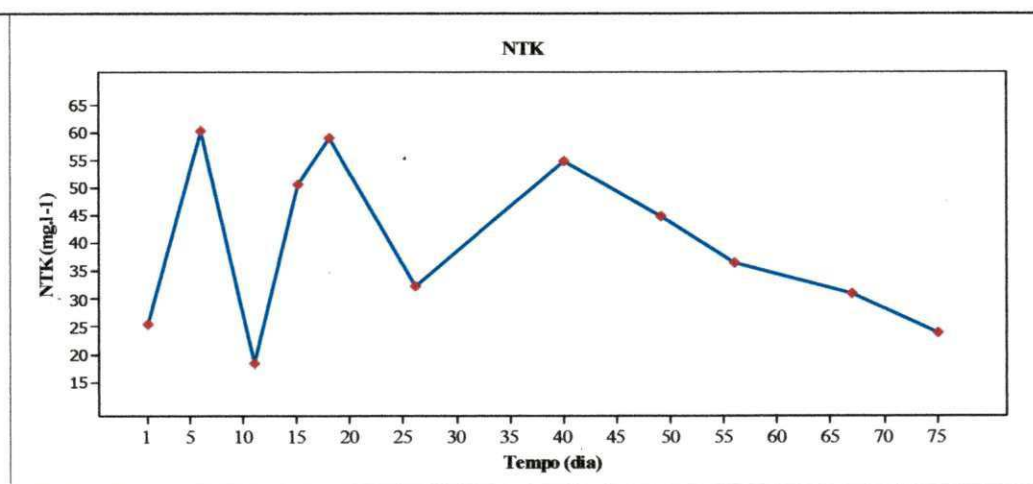
Os valores de óleos e graxas para o percolado da célula experimental de ASI variaram bastante no decorrer do monitoramento, mas nenhum valor ultrapassou o limite estabelecido pela Resolução nº 430 do CONAMA (2011), cujo limite é 18 mg.L^{-1} , indicando que esse percolado poderia ser lançado sem tratamento em um corpo d'água. A baixa solubilidade dos óleos e graxas constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e causam problemas no tratamento d'água quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público. A presença de material graxo nos corpos hídricos, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo, dessa maneira, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água.

4.4.4. Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)

O elemento nitrogênio pode levar facilmente a fenômenos de eutrofização de águas e são encontrados, principalmente na forma de íons (LI *et. al.*, 2012).

O comportamento do teor de nitrogênio total kjeldahl (NTK) em função do tempo de monitoramento presente no percolado da célula de ASI experimental é apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Comportamento do teor de NTK no percolado da célula experimental de ASI.



Fonte: Elaborada pela autora.

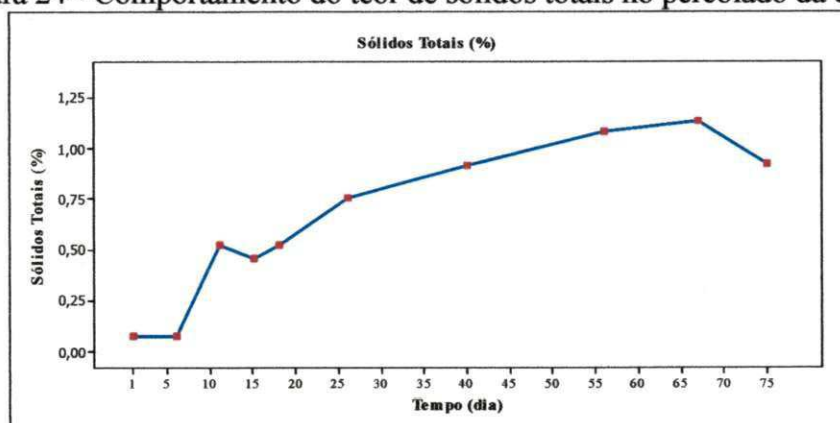
Na Figura 23, os pontos de amostragem variaram entre 18,20 e 60,20 mg.L⁻¹. Os valores obtidos estão abaixo dos dados obtidos por Gajski *et. al.* (2012) e estão acima dos valores encontrados por Molin *et. al.* (2010), ambos caracterizaram lixiviados de aterros.

Embora, os teores relacionados a nitrogênio exigem um acompanhamento, ainda não existem limites de controle claro. Gajski *et. al.* (2012) trabalhou com o limite de 10,00 mg.L⁻¹ de nitrogênio total para descarga de efluente no meio ambiente. Os valores de NTK se mostraram elevados, aproximadamente de 2 a 60 vezes o limite estabelecido. Neste trabalho, o teor de NTK ao término do monitoramento foi 23,80 mg.L⁻¹ no líquido percolado, ultrapassando mais de duas vezes o limite de 10,00 mg.L⁻¹.

4.4.6. Sólidos Totais e Suas Frações

Na Figura 24 é mostrado o comportamento de sólidos totais em função do tempo de monitoramento presente no percolado da célula de ASI experimental.

Figura 24 - Comportamento do teor de sólidos totais no percolado da célula.



Fonte: Elaborada pela autora.

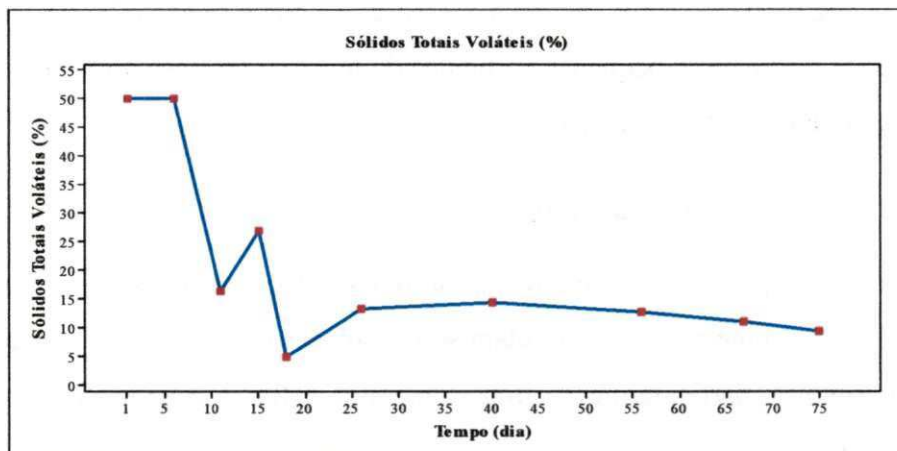
Os primeiros percolados apresentaram os valores mais baixos de ST (0,07%). Foi possível perceber que o teor de sólidos totais interfere na coloração do percolado, valores mais baixos de ST foram obtidos para percolados com coloração clara, entre transparente a amarelo claro. Ao longo do monitoramento ocorreu um aumento do teor de ST, logo aumento da turbidez, e conseqüentemente da coloração que se apresentou mais amarelada e escura.

Todos os contaminantes presentes nos lixiviados, com exceção dos gases dissolvidos, contribuem para a concentração de sólidos. A presença de sólidos suspensos nas águas leva a um aumento de turbidez (PROSAB, 2009).

Segundo Kulikowska e Klimiuk (2007), a concentração dos ST nos lixiviados tem o efeito de sazonalidade e não se verifica uma tendência em função da idade dos aterros. Neste trabalho, percebe-se que ao longo do tempo de monitoramento a adição de água na célula experimental de ASI formou caminhos preferencias para passagem de água, e conseqüentemente carregou maiores quantidades de sólidos.

Na Figura 25 é mostrado o comportamento para sólidos totais voláteis em função do tempo de monitoramento presente no percolado da célula de ASI experimental.

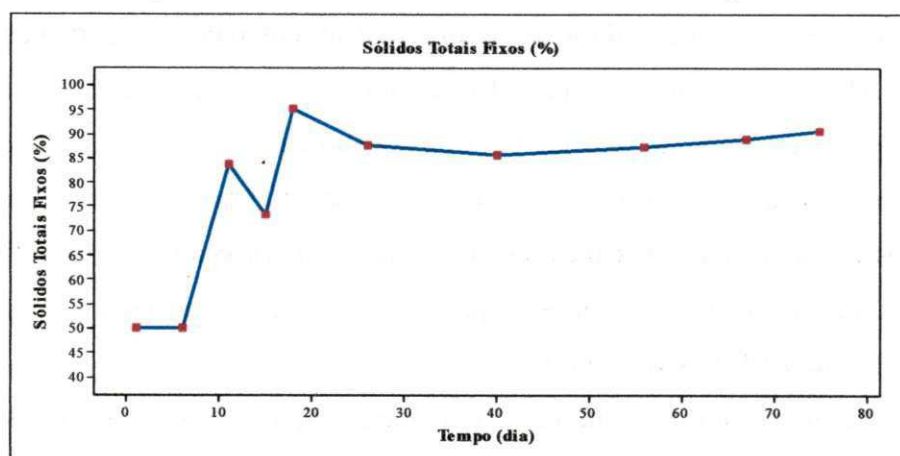
Figura 25 - Comportamento do teor de sólidos totais voláteis no percolado da célula.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os sólidos voláteis representam uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos (SPERLING, 1996). Segundo Oliveira (2003), a fração volátil teoricamente representa os contaminantes orgânicos presentes no percolado, como o teor de óleos e graxas. Na Figura 26 é mostrado o comportamento para sólidos totais fixos em função do tempo de monitoramento presente no percolado da célula de ASI experimental.

Figura 26 - Comportamento do teor de sólidos totais fixos no percolado da célula.



Fonte: Elaborada pela autora.

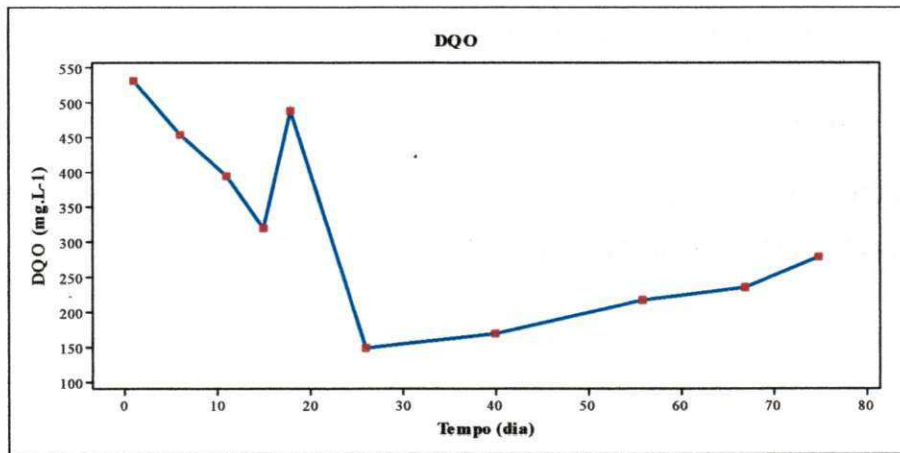
Os sólidos não voláteis (fixos ou inertes) representam a matéria inorgânica ou mineral nos sólidos (SPERLING, 1996). Analisando o comportamento da Figura 26, constata-se que a concentração de sólidos totais fixos tende a aumentar. Isto se justifica pelo decréscimo ocorrido na concentração dos sólidos totais voláteis anteriormente analisado, que indica uma baixa liberação de elementos orgânicos no percolado. O mesmo comportamento foi observado no estudo de Oliveira (2003), o autor chegou à conclusão de que a fração mineral presente nos percolados pode ser referente às pequenas partículas do material argiloso arrastadas pela água durante a passagem desta pela massa de resíduo.

4.4.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é um parâmetro que quantifica o oxigênio consumido por materiais e substâncias orgânicas e mineiras, que se oxidam sob condições definidas. No caso de líquidos, este parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor de efluentes (Zuccari *et al.*, 2005).

Na Figura 27 é mostrado o comportamento para a concentração de DQO em função do tempo de monitoramento presente no percolado da célula de ASI experimental.

Figura 27 - Comportamento da DQO no percolado da célula.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com a análise da Figura 27 verifica-se que a DQO tem oscilações nos lixiviados ao longo do tempo de monitoramento da célula, evidenciando assim a quantidade de matéria orgânica susceptível de ser oxidada por meios químicos.

A partir da Figura 28 verifica-se que os valores de DQO variaram entre 148,94 e 531,64 mg.L⁻¹, com uma média de 340,35 mg.L⁻¹. Apesar da variação elevada dos dados, estes são considerados bem positivos, visto que outros trabalhos indicam resultados tipicamente mais preocupantes para percolados de aterros. Como, por exemplo, Gajski *et. al.* (2012) que avaliaram a composição química de amostras de lixiviado retiradas de um aterro localizado na Croácia, e cujos resíduos depositados são de fontes industriais e domésticas. Os valores médios obtidos foram de 2800 mg.L⁻¹ e 4230 mg.L⁻¹.

Por outro lado têm-se outros trabalhos que caracterizaram lixiviados de aterros sanitários e obtiveram valores semelhantes como, Molin *et. al.* (2010), cujo lixiviado de ARIP apresentou 227 mg.L⁻¹ para DQO enquanto Djelal e Ricordel (2014) obteve um valor médio de 260 mg.L⁻¹.

Comparando os dados obtidos com os valores típicos apresentados no Quadro 3, pode-se dizer que o aterro já pode ser considerado velho para o parâmetro DQO. Isto indica que o período de monitoramento foi suficiente para remover 59,11% da carga de contaminantes orgânicos e inorgânicos passível de ser lixiviado da massa de resíduo aplicada na célula de ASI experimental.

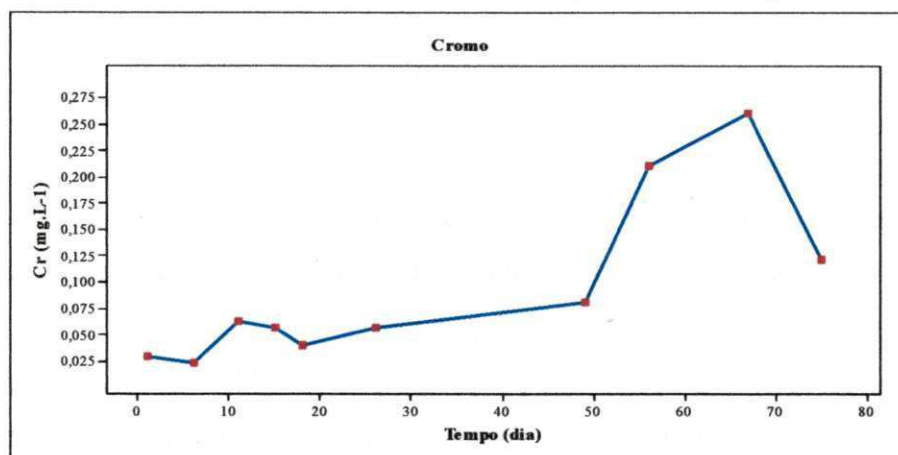
De acordo com a Resolução nº 430 do CONAMA (2011), a DQO não possui limite legal para lançamento *in natura* em corpos d'água. No entanto, a Resolução nº 128 do CONSEMA (2006), estabelece que o limite para DQO seja 400 mg.L⁻¹. Dentre os pontos obtidos, cinco estão abaixo deste limite. Vale ressaltar que quanto menor for a sua

concentração, menor será o impacto sobre o curso d'água receptor, se este for o destino final dos líquidos percolados. Ao término do monitoramento a DQO foi igual a 278,64 mg.L⁻¹.

4.4.8. Metal Cromo (Cr)

O comportamento do metal Cromo em função do tempo de monitoramento da célula de ASI experimental é apresentado na Figura 28.

Figura 28 - Comportamento do Cromo na célula de ASI experimental.



Fonte: Elaborada pela autora.

A concentração média do metal no percolado bruto foi de 0,36 mg.L⁻¹, atingindo o pico máximo em 1,86 mg.L⁻¹.

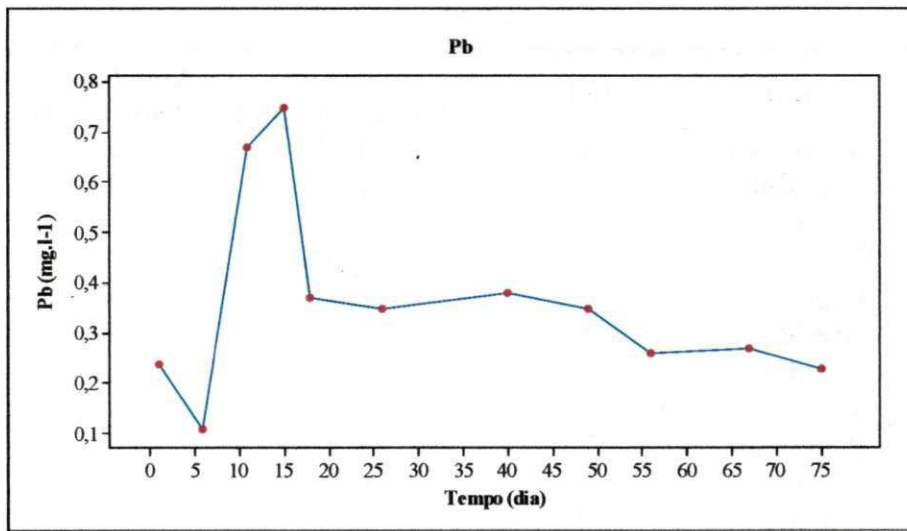
Para ATSDR (2000), a toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação, sendo o cromo VI de maior toxicidade que o cromo III. Acredita-se que um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade seja devido a sua grande habilidade em penetrar nas células em comparação ao cromo trivalente.

O Cromo foi o metal presente em maior quantidade na borra oleosa de petróleo bruta, mas no percolado apenas um ponto esteve acima do limite máximo permitido pela Resolução CONAMA n° 430 (2011).

4.4.9. Metal Chumbo (Pb)

O comportamento do metal Chumbo em função do tempo de monitoramento da célula de ASI experimental é apresentado na Figura 29.

Figura 29 - Comportamento do Chumbo na célula de ASI experimental.



Fonte: Elaborada pela autora.

As variações nas concentrações do Pb apresentadas na Figura 29, mostram que o teor de Pb no percolado encontra-se todos abaixo das condições e padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430 (2011), com exceção apenas de dois pontos, cujos valores foram $0,67 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ que excederam o limite em 34% e 50%, respectivamente. A concentração média de Pb foi de $0,36 \text{ mg.L}^{-1}$.

O chumbo é um metal que apresenta alta toxicidade, e quando lançado ao meio ambiente tem um longo tempo de residência comparado a outros poluentes. Como resultado, ele tende a se acumular em solos e sedimentos, nos quais pela reduzida solubilidade pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por longo tempo (SAUVE *et.al.*, 1998 apud NAGASHIMA *et.al.*, 2009).

4.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A Tabela 13 apresenta a análise de variância (ANOVA) para os valores obtidos em casa parâmetro.

O objetivo foi determinar ao nível de 95% de significância, a relação entre o tempo e as variáveis respostas, bem como a significação da regressão.

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para os valores de pH, K, ST, STV, STF, DQO e Cromo.

Variável	Fonte	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P ^{1,2}
<i>pH</i>	Regressão	1	1,52	1,52	0,03
	Resíduo	9	2,08	0,23	
	Total	10	3,60		
	$R^2 = 42,3\%$	$R^2_{\text{máx}} = 35,8\%$	$R = 0,65$		
<i>k</i>	Regressão	2	58,87	29,44	0,006
	Resíduo	8	22,35	2,79	
	Total	10	81,22		
	$R^2 = 72,5\%$	$R^2_{\text{máx}} = 65,6\%$	$R = 0,85$		
<i>Sólidos Totais</i>	Regressão	2	1,25	0,63	0,000
	Resíduo	7	0,06	0,01	
	Total	9	1,31		
	$R^2 = 95,4\%$	$R^2_{\text{máx}} = 94,1\%$	$R = 0,98$		
<i>Sólidos Totais Voláteis</i>	Regressão	2	1573,60	786,80	0,024
	Resíduo	7	823,80	117,69	
	Total	9	2397,40		
	$R^2 = 65,6\%$	$R^2_{\text{máx}} = 55,8\%$	$R = 0,81$		
<i>Sólidos Totais Fixos</i>	Regressão	2	1587,00	793,50	0,023
	Resíduo	7	825,98	117,10	
	Total	9	2312,98		
	$R^2 = 65,8\%$	$R^2_{\text{máx}} = 56,0\%$	$R = 0,81$		
<i>DQO</i>	Regressão	2	126794,00	63396,90	0,007
	Resíduo	7	41564,00	5937,60	
	Total	9	168357,00		
	$R^2 = 75,3\%$	$R^2_{\text{máx}} = 68,3\%$	$R = 0,87$		
<i>Cromo</i>	Regressão	1	0,04	0,04	0,005
	Resíduo	8	0,02	0,002	
	Total	9	0,06		
	$R^2 = 64,6\%$	$R^2_{\text{máx}} = 60,2\%$	$R = 0,80$		

¹: Efeito Significativo ($P \leq 0,05$); ²: Efeito Não Significativo ($P > 0,05$); G.L: Graus de Liberdade; R^2 : Coeficiente de Determinação; $R^2_{\text{máx}}$: Máximo de Explicação; R = Coeficiente de Correlação.

Fonte: MINITAB 16.0, 2013.

Os valores da Tabela 13 mostram que os dados foram significativos a um nível de 5% para as variáveis pH, K e Sólidos Totais, ou seja, o modelo de regressão estimado representa a relação existente entre a variáveis e o tempo. Os coeficientes de determinação representam a variação explicável pelo modelo e os coeficientes de correlação indicam uma correlação média entre as variáveis tempo e pH, para condutividade e sólidos totais tem-se uma correlação forte.

confiança (IC) de 95%. Os modelos adotados para pH e cromo explicam aproximadamente 42% e 65% dos dados, respectivamente.

Para os demais parâmetros, foi adotado o modelo quadrático, apresentados na Figura 30 (b-f), mostrando que os pontos estão seguindo um comportamento quadrático, pois estão próximos a curva e dentro do intervalo de confiança (IC) de 95%.

Com relação ao teor de OeG e NTK não houve efeito significativo para o fator tempo. No APÊNDICE A está apresentada a ANOVA para tais parâmetros.

4.5. BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES

O balanço de massa foi aplicado para os seguintes parâmetros: sólidos totais fixos e voláteis, DQO, NTK, Nitrogênio amoniacal, teor de óleos e graxas, cromo e chumbo. De acordo com Leite (1997) e Brito (1999), conhecendo-se a massa aplicada e a massa transformada, determina-se a massa acumulada. Vale destacar que se tratando de metais pesados a massa acumulada pode ser entendida como a massa atenuada. Para os cálculos do balanço utilizou-se a equação 13 e os dados da Tabela 14.

Os valores das massas aplicadas, acumuladas e transformadas dos contaminantes estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Balanço de massa dos contaminantes.

Parâmetro	Massa Aplicada (Inicial) (g)	Massa Transformada (Final) (g)	Massa (Acumulada) (g)
STV	1423,6	1319,6	104,0
STF	12927,7	11106,2	1821,5
DQO	1261,2	641,7	619,5
NTK	7,6	6,8	0,8
N _{amoniacal}	9,2	4,5	4,7
Óleos e Graxas - OeG	980,2	546,7	433,5
Cromo Total - Cr	0,09	0,05	0,04
Chumbo Total - Pb	0,04	0,03	0,01

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 14, a maior acumulação foi para sólidos totais fixos, onde foram acumulados 1821,5 g, em função das massas aplicada e transformada.

O teor de sólidos totais fixos indica a presença de material inorgânico. O teor de sólidos totais voláteis indica o teor de matéria orgânica, este teve uma massa acumulada de 104 g, que representa 7,3% de redução, este baixo percentual é justificado pelo fato de que a matéria orgânica ainda estava em fase de biodecomposição.

Com relação aos contaminantes óleos e graxas, Cromo total e Chumbo total que são causadores de toxicidade e periculosidade da borra oleosa de petróleo, a acumulação (atenuação) de óleos e graxas foi em torno de 433,5 g. Este valor indica que o teor de óleos e graxas foi reduzido em torno de 44,2% em relação à concentração inicial. O Cromo acumulou (atenuação) em torno de 0,04 g tendo uma redução de 44,4%. O Chumbo apresentou uma acumulação (atenuação) de 25%.

O metal chumbo acumulou no sistema analisado em torno de 0,01g. Este valor indica a acumulação (atenuação) após 78 dias de monitoramento. Logo, houve uma redução de 25% para o metal pesado chumbo. Em se tratando de metais pesados este valor de redução é importante, pois o Chumbo causa intoxicação aguda, provoca cefaléia agudas, paralisia motora, dores articulares, irritabilidade, neurites óticas, comportamento maniaco, distúrbios mentais gerais. Se as pessoas contaminadas não forem corretamente tratadas podem apresentar ataxia, convulsões e até ocorrer morte.

Com relação, ainda, ao chumbo exposto no meio ambiente, a exposição crônica provoca anorexia, desconforto muscular, cefaleia, constipação intestinal, diarreia, gosto metálico, fadiga fácil, fraqueza muscular, insônia, pesadelos, irritabilidade, dor abdominal. Considerando estes resultados e em função da massa de borra aplicada que foi 7,2 kg, podemos fazer uma extrapolação para 1 t de resíduo, logo poderia ser acumulado aproximadamente 1,4 g de chumbo.

Em termos de nitrogênio, a massa de NTK acumulada foi 0,8 g e para nitrogênio amoniacal 4,7 g, essas massas correspondem a um percentual de 10,5% e 51,1%, respectivamente. Logo, a maior massa acumulada foi para o nitrogênio amoniacal. Considerando estes resultados e em função da massa de borra aplicada que foi 7,2 kg, podemos fazer uma extrapolação para 1 t de resíduo, logo obtemos que poderia ser acumulado aproximadamente as seguintes massa de 111 g NTK e 652 g de nitrogênio amoniacal.

A DQO teve uma redução de 49,1% em sua concentração que representa 619,5 g do contaminante acumulado.

4.6. EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES E CONSTANTE DE BIOESTABILIZAÇÃO

A eficiência de retenção na massa de resíduo estabilizado foi calculada para os seguintes parâmetros analisados: DQO, NTK, N amoniacal, teor de óleos e graxas, cromo e chumbo, utilizando-se a equação 12.

Os resultados para eficiência de retenção estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Eficiência de retenção para os contaminantes analisados.

Ordem de Eficiência	Contaminante	Eficiência de Retenção (%)
1º	DQO	49,12
2º	Cr	44,40
3º	OeG	44,20
4º	Pb	25,00
5º	NTK	10,40
6º	STV	7,30

Fonte: Dados da pesquisa.

Com relação aos principais contaminantes presentes na borra oleosa de petróleo observou-se uma diminuição significativa de óleos e graxas, Nitrogênio amoniacal e DQO. A DQO (49,12%) apresentou a maior eficiência, seguido respectivamente pelos teores de Cromo e Óleos e Graxas.

Quanto ao teor de óleos e graxas, a eficiência foi relativamente boa. O valor obtido deve-se a dois motivos. Primeiro devido a presença elevada de óleos e graxas e em segundo, ao pequeno tempo de monitoramento do processo de estabilização.

A constante de bioestabilização foi calculada usando a equação 17 abaixo:

$$K_{bio} = -\frac{1}{t} \cdot \ln \frac{(M)}{(M_o)} \quad (17)$$

Onde:

k: Constante de Bioestabilização;

M: Concentração final;

M_o: Concentração inicial;

t: Tempo em dias.

O valor de k indica a rapidez de decomposição do material tratado. Na Tabela 16 é mostrado o valor de k para os parâmetros adotados.

Tabela 16 - Valores de k para DQO, OeG, Cr, Pb, NTK e STV.

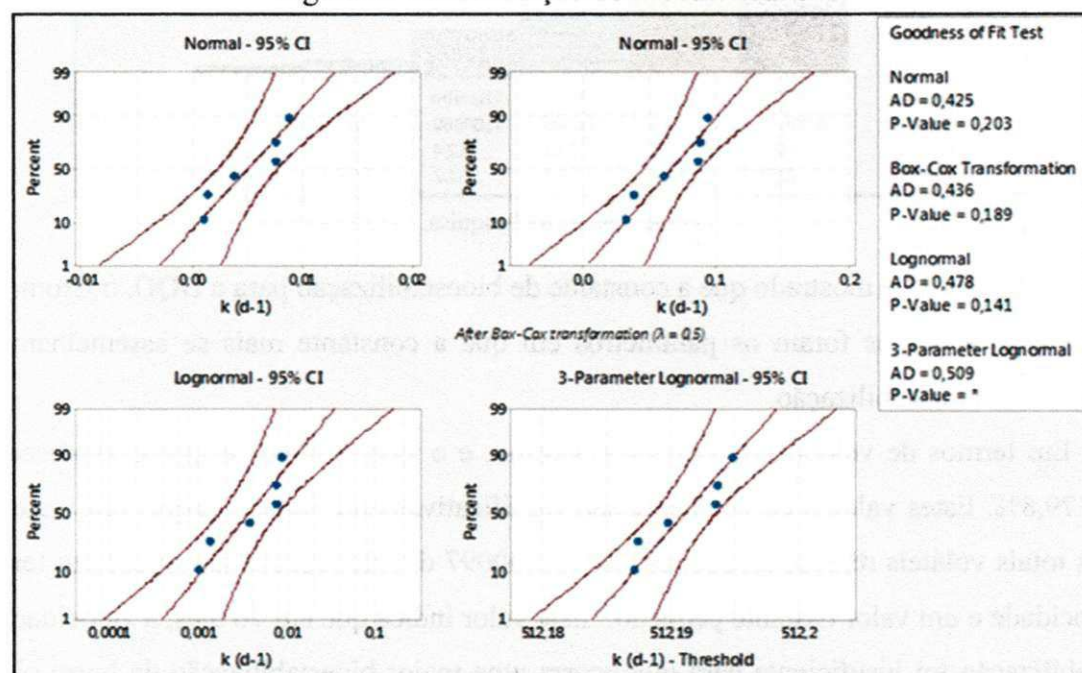
Estabilização	M_0 (g)	M (g)	Tempo (dia)	k (dia ⁻¹)
DQO	1261,00	641,00	78	0,00867
Cr	0,09	0,05	78	0,00754
OeG	980,00	548,00	78	0,00745
Pb	0,04	0,03	78	0,00369
NTK	7,60	6,80	78	0,00143
STV	1423,60	1319,60	78	0,00097

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 16 as maiores velocidades de bioestabilização foram para a DQO, Cromo e óleos e graxas, ou seja, 0,00867, 0,00754 e 0,00745 d⁻¹, respectivamente. A menor velocidade ocorreu para o teor de sólidos totais voláteis (0,00097 d⁻¹).

Foi realizada a análise da normalidade dos dados para em seguida verificar a importância dos valores da constante de bioestabilização (k) em termos de representatividade quando comparadas entre si. Na Figura 31 é mostrada as distribuições de probabilidade para o valor de k (d⁻¹).

Figura 31 - Distribuição de Probabilidade.

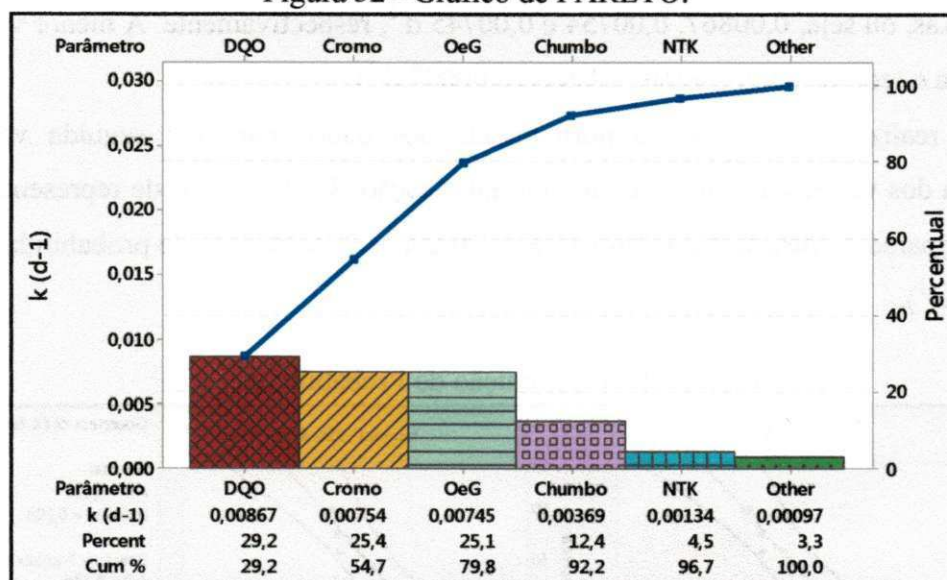


Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 31 é mostrado que os dados da constante de bioestabilização k (d^{-1}) têm uma boa distribuição (Normal e Lognormal), pois, o p valor $> 0,05$ indicando que ocorre distribuição normal e lognormal (95% de confiança). Isso mostra que as médias têm distribuição normal e que pode-se avaliar a importância do valor de k quando comparados entre si.

Para comparar a importância do valor de k para os parâmetros de DQO, Cromo, OeG, Chumbo, NTK e STV (outros) foi usado o Gráfico de PARETO, mostrado na Figura 32. O Gráfico de PARETO foi usado para determinar qual a ordem dos parâmetros são mais significativos devido à frequência da ocorrência e separa os menores valores do conjunto dos maiores, indicando a importância relativa por meio de barras dispostas em barras decrescentes. No presente estudo o uso do Gráfico de PARETO indicou a significância do parâmetro (Figura 32).

Figura 32 - Gráfico de PARETO.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Na Figura 33 é mostrado que a constante de bioestabilização para a DQO, o Cromo e o teor de óleos e graxas foram os parâmetros em que a constante mais se assemelham em velocidade de bioestabilização.

Em termos de velocidade a DQO, o Cromo, e o teor de óleos e graxas representam juntos 79,8%. Estes valores da constante são significativamente iguais, enquanto o valor de sólidos totais voláteis representa apenas 3,3% ($0,00097 d^{-1}$) de representatividade em termos de velocidade e um valor bastante pequeno. Este valor indica que em 76 dias, a velocidade de bioestabilização foi insuficiente para que ocorra uma maior bioestabilização da borra oleosa de petróleo.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Com a realização da pesquisa, pode-se concluir que:

- O resíduo borra oleosa de petróleo foi classificado como resíduo classe I – perigoso, devido à presença do metal cromo acima do Limite Máximo Permissível e alto teor de óleos e graxas.
 - Após a estabilização, a borra oleosa de petróleo incorporada na massa de argila bentonítica natural proporcionou a obtenção de um material não perigoso Classe II.
 - Dentre as configurações testadas para definir as camadas para uma célula de aterro, tem-se que as células que apresentaram camada de argila foram mais eficientes na estabilização do resíduo.
 - A partir dos resultados obtidos após o monitoramento da célula de aterro sanitário industrial experimental, pode-se afirmar que houve uma acumulação dos contaminantes presentes na borra oleosa de petróleo.
 - O balanço de massa mostrou que os contaminantes foram acumulados no sistema e que a massa de resíduo pode estar na forma atenuada.
 - A eficiência de retenção dos contaminantes foi satisfatória para o DQO, Cromo, óleos e graxas e Chumbo.
 - Com 78 dias de monitoramento na célula experimental as constantes de bioestabilização foram significativas para a DQO, Cromo e óleos e graxas e que a menor velocidade ocorreu para o teor de sólidos totais voláteis ($0,00097\text{ d}^{-1}$).
-

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. **NBR 12235**: Armazenamento de resíduos sólidos perigosos. Rio de Janeiro, 1992.
- _____. **NBR 842**: Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos. Rio de Janeiro, 1983.
- _____. **NBR 10157**: Aterros de resíduos perigosos – Critérios para projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1987.
- _____. **NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- AIRES, J. R. **LTC no manejo de borras de petróleo**. 2002. 124 f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) - Instituto de Química, Universidade Fluminense, Niterói, 2002.
- ALBARNAZ, L. D.; DANI, N.; FORMOSO, M. L. L.; MEXIAS, A. N.; LISBOA, A. A jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai. Geologia, mineralogia e utilização tecnológica. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 36, n. 3, p. 263-281, 2009.
- ALVES, M. R. F. V.; HOLANDA, F. S. R. Reciclagem de Borra Oleosa através de Incorporação em Blocos Cerâmicos de Vedação. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 3, p. 41-46, 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Dados de produção de petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 jan. 2014.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA – AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION. **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater**. 19. ed. Washington, 1223 p., 2005.
- AYARI, F.; SRASRA, M.; TRABELSI-AYADI, M. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. **Desalination**, v. 185, p. 391–397, 2005.
- AUBOUROUX, M; BAILLIF, P.; TOURAY, J. C. Fixação de Zn⁺² e Pb⁺² by Ca-Montmorillonite in brines e dilute solutions: Preliminary Results. **Applied Clay Science**, v. 11, p. 117-126, 1996.
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF.
- BRASIL. Decreto nº 7.404, de 23 de dezembro de 2010. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF.
- BRITO, A. L. F. **Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos**. 2007. 179 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 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 e Ambiental**, v. 20, n. 10, p. 2009.

BRITO-PELEGRINI, N. N.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. Filtração lenta no tratamento de percolado no aterro sanitário. **Revista de Mineralogia – Pesquisa e Tecnologia**, v. 4, n.1, p. 83-93, 2004.

CATAPRETA, C. A. A.; SIMÕES, G. F.; LANGE, L. C. **Características físico-químicas dos líquidos lixiviados gerados em um aterro sanitário experimental**. 2009. Trabalho apresentado ao 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Recife, 2009.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Aterros Sanitários em Valas**. Apostilas Ambientais. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo, 1997. 34 p.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 de março de 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.º 397, de 03 de abril de 2008. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 07 de abril de 2008.

CONNER, J.R.; HOFFNER, S.L.A Critical Of Stabilization/Solidification Technology. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.28, n.4, p.397- 462, 1998.

EHRIG, H. J., Cantidad y Contenidos de Lixiviados de Rellenos de Desechos Domésticos, In: Projeto CEPIS/GTZ Fortalecimiento Técnico de CEPIS, San José, Costa Rica, 1992.

FORNARI, M. Dois anos após a aprovação da PNRS, ABETRE vê avanços. **Revista Saneamento Ambiental**, p. 10-24, 2012.

FUTAISI, A AI; JAMRAH, A.; YAGHI, B. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 557-564, 2007.

GAJSKI, G.; ORESCANIN, O.; GARAJ-VRHOVAC, V. Chemical composition and genotoxicity assessment of sanitary landfill leachate from Rovinj, Croatia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 78, p. 253-259, 2012.

GRIMSHAW, R.W. **The chemistry and physics of clays**, 4. ed., Tech Books, 1971.

GRIM, R. E. Propriedades das Argilas: Comportamento Térmico. **Cerâmica**, v. 35, 1963.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**, 2. ed. New York: McGraw-Hill Book, 1968.

HALIM, C. E., AMAL, R., BEYDOUN, D., SCOTT, J. A., LOW, G. Evaluating the applicability of regulatory leaching tests for assessing the hazards of Pb-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, p. 101-111, 2005.

HEIDARZADEN, N.; GITIPOUR, S.; ABDOLI, M. A. Characterization of oily sludge from a Tehran oil refinery. **Waste Management & Research**, v. 28, p. 921-927, out. 2010.

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 470-490, 2013.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS E COMPROMISSO EMPRESARIAL COM A RECICLAGEM – IPT e CEMPRE. Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. 2. ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000, 199 p.

LA GREGA, M. D; BUCKINGHAM, P. L; EVANS, J. C. Hazardous Waste Management – Stabilization and Solidification. *Civil Engineering Series*, chap. XI, p.641-704, 1994.

LEONARD, S. A.; STAGEMANN, J. A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, p. 484-491, 2010.

LIMA, H. **Petróleo no Brasil: a situação, o modelo e a política atual**. Rio de Janeiro: Synergia, 2008. 158 p.

LIN, S. H.; CHANG, C. C. Treatment of landfill leachate by combined electron-fenton oxidation and sequencing bath reactor method. *Water Research*, v. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.

LIU, D. H. F. Solidification and Stabilization Technologies. IN: BOUIS, P.A; EVANS, M.A.; KETCHUM Jr, L.H; LIU, D.H.F; ZEGEL, W.C. **Hazardous Waste: Environmental Engineer's Handbook**. 1. ed. Florida: Boca Raton, CRC Press LLC, 1999. 288p.

LU, J. C. S.; EICHENBERGER, B; STEARNS, R. J.; **Leachate from municipal Landfills – production and management**. Noyes Publications, 1985, p. 453.

MARIANO, JACQUELINE BARBOZA. **Impactos Ambientais de Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005. 121 p.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In: Anais do 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

MENEZES, R. R.; JÚNIOR, M. M. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofilicas do estado da Paraíba. *Cerâmica*, v. 54, p. 152-159, 2008.

MINITAB INC. **STATISTICAL SOFTWARE–Data Analysis Software**. Version 17, 2014.

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

NAGASHIMA, L. A.; JÚNIOR, C. B.; SILVA, C. A.; FUJIMURA, A. S. Avaliação dos níveis de metais pesados em efluente líquido percolado do aterro sanitário de Paranavaí, Estado do Paraná, Brasil. *Acta Scientiarum Health Sciences*, Maringá, v. 31, n. 1, p. 1-8, 2009.

NEDER, L. T. C. **Tratamento de resíduos industriais perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexos argilominerais - CAMs**. 1998. 101p. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

MOLIN, D. D.; COSTA, A. B.; RIEGER, A.; PRA, D.; LOBO, E. A. Determinação das características de toxicidade ambiental do Percolado de um aterro de resíduos industriais perigosos (estudo de caso). *TECNO-LÓGICA*, Santa Cruz do Sul, v. 14, n.1, p. 5-10, 2010.

OLIVEIRA, D. M. **Aplicação da Técnica de Solidificação/Estabilização para Resíduos Oleosos na Indústria Petrolífera, Utilizando Solo Argiloso e Bentonita**. 2003. 153p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. Acúmulo de Metais Pesados e Capacidade de Impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 211-217, 2004.

PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Investigação da eficiência da argila organofílica no processo de capacidade de adsorção. In: IX Encontro Brasileiro Sobre Adsorção & I Encontro Ibero-Americano de Adsorção, Recife, 2012.

SAUVE, S.; McBRIDE, M. B.; HENDERSHOT, W. H. Speciation of lead in contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 98, n. 2, p. 149 – 155, 1998.

SILVA, L. J.; ALVES, F. C.; DE FRANÇA, F. P. Análise das Soluções Tecnológicas Aplicadas ao Tratamento de Borras Oleosas Provenientes da Indústria de Petróleo. Trabalho apresentado ao 51º Congresso Brasileiro de Química, São Luís, 2011.

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

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 271 p.

US EPA, Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report. 11. Ed., 2004.

VALLERO, D. A. **Waste - A Handbook for Management**. Elsevier, p. 393-423, 2011.

ZAIN, A.; MAHMUD, H. Petroleum Sludge Stabilization and Solidification - An alternative treatment using ordinary portland cement and rice husk ash. In: 2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering, 2010.

ZUCCARI, M. L., GRANER, C. A., LEOPOLDO, P. Determinação da demanda de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. **Energy in Agriculture**, Botucatu, v. 20, n. 4, p. 69-82, 2005.

APÊNDICE A - Resumo da Análise de Variância (ANOVA).

Parâmetro	Modelo	Valor P ¹	R ²	R ² _{máx}	R
Teor de OeG	<i>Linear</i>	0,574	3,6%	0,0%	-
	<i>Quadrático</i>	0,435	11,1%	0,0%	-
	<i>Cúbico</i>	0,572	15,4%	0,0%	-
NTK	<i>Linear</i>	0,484	5,8%	0,0%	0,24
	<i>Quadrático</i>	0,302	25,9%	7,3%	0,51
	<i>Cúbico</i>	0,523	26,0%	0,0%	0,51

¹: Efeito Não Significativo ($P > 0,05$); R²: Coeficiente de Determinação; R²_{máx}: Máximo de explicação.

Fonte: MINITAB 16.0, 2013.

Todos os valores de P foram maiores que o nível de significância adotado (0,05), indicando que não houve efeito do tempo na estabilização da matéria orgânica. Quanto aos valores do coeficiente de determinação (R²) e o coeficiente de correlação (R) obtidos para as seis variáveis, pode-se notar que o modelo e a correlação não foram representativos e que nenhum modelo satisfizes o comportamento dos dados.

ANEXO A – Resultados de absorção atômica para metais pesados.



FORÇA AEREA BRASILEIRA



BOLETIM DE ANALISE

DATA: 20/02/2013 TIPO AMOSTRA: SOLUCAO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

PREPARACAO: ATAJUE

PROVA: Artigo 1. de Lei

LABORATORIO: IMA | X | AA | EU | FA | VII | IX

Ativação	LABORATORIO								
	CS	PS	CO	DU	GU	EU	FA	VII	IX
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1) (bomba de densidade de petróleo)	0,024	0,40	0,13	0,033	8,27	0,17	0,79		
	0,033	0,32	-	-	2,02	0,21	0,048		
	0,032	0,33	-	-	2,13	0,21	0,040		
14) (balanço na célula 3)	< 0,010	0,051	0,022	0,022	< 0,010	0,026	0,011		
1) (balanço da célula 1)	0,031	0,17	0,11	0,075	0,058	0,17	0,048		
1) (CP com 50% BOP)	0,022	0,20	0,090	0,14	3,50	0,13	0,025		

Mat de Amostragem 6. Obs.

N3R 10.05842004)

Amostras não procuradas serão descartadas em: 08/12/2013

Goiania, 08/09/2013

QUINICO RESPONSÁVEL

BOLETIM DE ANÁLISE

Nº BOLETIM	22947 / 2014	TIPO AMOSTRA	SOLUÇÃO
CLIENTE	UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE	PREPARAÇÃO	
RESPONSÁVEL	André Luiz F. de Brito	ATAQUE	
TIPO SERVIÇO	Particular	LABORATÓRIO	PA X E FA W RX

Data de Recobimento 10/10/2014

Identificação	Pb	Cr
	ppm	ppm
1	0.24	0.028
2	0.11	0.022
3	0.67	0.062
4	0.75	0.055
5	0.37	0.039

Total de Amostras

5 Obs.

Goiania, 15/10/2014

Amostras não procuradas
serão descartadas em:

13/01/2015

CLÍNICO RESPONSÁVEL

BOLETIM DE ANÁLISE

Nº BOLETIM	22948 / 2014	TIPO AMOSTRA	SOLUÇÃO
CLIENTE	UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE	PREPARAÇÃO	
RESPONSÁVEL	André Luiz F. de Brito	ATAQUE	
TIPO SERVIÇO	Particular	LABORATÓRIO	PA <input checked="" type="checkbox"/> ED <input type="checkbox"/> EX <input type="checkbox"/> 7U <input type="checkbox"/> EX <input type="checkbox"/>

Data de Recebimento 10/10/2014

Identificação	Pb mg/l	Cr mg/l
6	0,35	0,056
7	0,38	1,86
8	0,35	0,079
9	0,26	0,21
10	0,27	0,26

Total de Amostras 5 Obs.

Boletim 15/10/2014

Amostras não procuradas
serão descartadas em:

13/01/2015

UNICO RESPONSÁVEL

BOLETIM DE ANÁLISE

Nº BOLETIM	22949 / 2014	TIPO AMOSTRA	SOLUÇÃO
CLIENTE	UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE	PREPARAÇÃO	
RESPONSÁVEL	André Luiz F. de Brito	ATAQUE	
TIPO SERVIÇO	Particular	LABORATÓRIO	PA

Data de Recebimento 10/10/2014

Identificação	Pb mg/l	Cr mg/l
T1	0,23	0,12
12	0,15	0,30
13	0,12	0,20

Total de Amostras 3 Obs.

DATA: 10/10/2014

Amostras não procuradas
serão descartadas em:

13/01/2015

INICIAIS RESPONSÁVEL