



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



**Tratamento e Atenuação de Óleos e Graxas em Borra Oleosa de
Petróleo Utilizando a Estabilização por Solidificação (E/S)**

Mestranda: AMANDA DE PAULA RAMOS

Orientador: Dr. ANDRÉ LUIZ FIQUENE DE BRITO

CAMPINA GRANDE-PB

Fevereiro 2011

AMANDA DE PAULA RAMOS

**TRATAMENTO E ATENUAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EM BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO
UTILIZANDO A ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S)**

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

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

**Campina Grande
Fevereiro 2011**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCEG

R175t Ramos, Amanda de Paula.

Tratamento e atenuação de óleos e graxas em borra oleosa de petróleo utilizando a estabilização por solidificação / Amanda de Paula Ramos. — Campina Grande, 2011.

85 f. : il. color

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

Referências.

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

1. Óleos e Graxas. 2. Borra de Petróleo. 3. Estabilização. 4. Solidificação. I. Título.

CDU –665(043)

AMANDA DE PAULA RAMOS

TRATAMENTO E ATENUAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EM BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO
UTILIZANDO A ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO (E/S)

DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM 28 / 02 / 2011

BANCA EXAMINADORA

André Luiz Fiquene de Brito

André Luiz Fiquene de Brito – Orientador, Dr.

Dr. Wilton Silva Lopes - Examinador Externo

Drª Líbia de Souza Conrado Oliveira

Drª Líbia de Souza Conrado Oliveira- Examinador Interno

Campina Grande

Fevereiro 2011

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, que sonharam
junto comigo e acreditaram
que tudo seria possível.*

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por todas as bênçãos derramadas em minha vida.

À minha família, meu pai João, minha mãe Idalina, meus irmãos Alexandre, Aguinaldo e Eduarda, minha cunhada Alcina e meus sobrinhos Alessandra e Júlio César, pela confiança, esperança e apoio que sempre tiveram comigo, sem vocês eu não teria conseguido.

A André Luiz Fiquene de Brito pela orientação, por entender e respeitar minhas escolhas, pelo apoio e confiança depositada.

A Clarice Oliveira e Gardênia Marinho pelo companheirismo e apoio em todos os momentos, sem a ajuda de vocês essa conquista poderia não ter acontecido.

A Acto Lima que está ao meu lado desde a graduação, amizade que cresce a cada dia, a Marcos Mesquita pessoa especial que compartilhou alguns dos seus conhecimentos.

A todos do LABGER pelo companheirismo em todos os momentos.

Aos professores Wilton Silva e Líbia Conrado, participantes da banca avaliadora, pelas valiosas sugestões.

Aos colegas de mestrado, companheiros nos momentos tristes e alegres, principalmente, Kátya, Etimógenes, Robelsa, Janaina e Shirlene.

Aos Professores do PPGEQ e em especial a Laércio Gomes de Oliveira pelas orientações no REUNI.

Aos funcionários Maricé, Selma e Eranildo, pela ajuda e pelas informações prestadas.

Ao REUNI/CAPES, pelo apoio financeiro para realização da pesquisa.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	5
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	10
RESUMO	12
ABSTRACT.....	13
CAPÍTULO 1	14
1 – INTRODUÇÃO	14
1.1– Problema da Pesquisa.....	14
1.2 – Justificativa	15
1.3 – Objetivos.....	16
1.3.1– Geral	16
1.3.2 – Específicos	16
CAPÍTULO 2	17
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 – Resíduos Sólidos e Meio Ambiente	17
2.2 – Resíduos Sólidos Industriais: Poluição	19
2.3 – A Indústria do Petróleo e Tratamento da Borra Oleosa	20
2.4 – Estabilização por Solidificação.....	23
2.5 – E/S baseado em cimento Portland comum (CPC).....	24
2.6 – E/S de Borra Oleosa	26
CAPÍTULO 3	32
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 - Infra-estrutura	32
3.2 - Materiais.....	32
3.3 – Planejamento Experimental e Análise Estatística dos Dados.....	33
3.4- Análise Estatística dos Dados.....	34
3.4.1 - Valor P e Análise de Variância (Anova)	35

	7
3.4.2 – Modelo do Fatorial 2 ² mais Adição de 3 Pontos Centrais	36
3.5 – Classificação e Caracterização dos Materiais	37
3.5.1 – Análises Físicas	37
3.5.2 Análises Químicas	38
3.5.3 - Preparação dos corpos de prova	40
3.6 - Avaliação dos Materiais E/S	43
3.6.1 - Testes Físicos e Químicos nos Resíduos Solidificados	43
3.6.2 - Ensaio de Integridade/durabilidade	45
3.6.3 - Ensaio de Imobilização dos Contaminantes	47
3.6.4 - Cálculo da eficiência de Retenção dos Contaminantes	48
3.6.5 – Cálculo do Balanço de Massa dos Contaminantes	49
3.6.6 - Aplicação do Protocolo de Avaliação	49
CAPÍTULO 4	51
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 – Classificação e Caracterização	51
4.2 – Avaliação do Material E/S	53
4.2.1 - Sólidos e frações nos Tratamentos	54
4.2.2 – Ensaio de Integridade e Durabilidade	54
4.2.3 - Imobilização dos Contaminantes	62
4.2.4- Avaliação da Eficiência de Retenção de Óleos e Graxas na Borra Oleosa ..	69
4.2.5 - Balanço de Massa dos Contaminantes	73
4.2.6 – Rotas de Destinação Final	74
5 – CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos resíduos sólidos segundo a ABNT.....	18
Figura 2 – Ensaio de Umidade e Sólidos Totais.....	38
Figura 3 - Aparelho Soxhlet para extração de óleos e graxas	40
Figura 4 – Confeção dos corpos de prova	42
Figura 5 - Moldagens dos corpos de prova (cilindro 5x10cm)	43
Figura 6 - Funil de separação para extração de Óleos e Graxas.....	45
Figura 7 - Corpos de prova após a estabilização por solidificação	46
Figura 8 - Vista Frontal do Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação	47
Figura 9 - Fluxograma do Protocolo de Avaliação de Materiais E/S.....	50
Figura 10 - Sequência de avaliação para os corpos de prova I, II, III, IV, V, VI, e VII.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultados das análises físico-químicas do solo de “landfarming” da REPLAN/PETROBRÁS	22
Tabela 2 Caracterização físicas e químicas da borra oleosa de petróleo	27
Tabela 3 - Resultado do ensaio de lixiviação para a borra oleosa do petróleo.....	28
Tabela 4 - Características físicas e físico-químicas da borra de petróleo solidificada - na proporção de 40% de resíduo para 60% de solo argiloso	28
Tabela 5 - Matriz: Sinais e fatores do experimento.....	34
Tabela 6 - Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores.....	35
Tabela 7 - Aspectos Operacionais	41
Tabela 8 - Resultado do ensaio de lixiviação para a borra oleosa do petróleo.....	52
Tabela 9 – Resultado da caracterização da borra oleosa do petróleo	53
Tabela 10 - Percentuais de umidade, sólidos totais, fixos e voláteis.....	54
Tabela 11 - Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis.....	55
Tabela 12 - Resultados do ensaio de Resistência à compressão	55
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para RC	56
Tabela 14- Resultados do ensaio de CAA.....	58
Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) para CAA	58
Tabela 16 - Resultados do ensaio de U/S.....	60
Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) para U/S	60
Tabela 18 - Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (Base Seca).....	63

Tabela 19 - Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (extrato lixiviado)	64
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para Óleos e Graxas (Extrato lixiviado) ..	65
Tabela 21 - Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (extrato solubilizado)	67
Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) para Óleos e Graxas (Extrato Solubilizado)	68
Tabela 23 - Eficiência de retenção para Óleos e Graxas.....	70
Tabela 24 – Análise de variância (ANOVA) para e Eficiência de Retenção de O&G...	71
Tabela 25 - Balanço de massa para os tratamentos	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABETRE	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
CAA	Capacidade de Absorção de Água
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CETESB	Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental
Cm²	Centímetro Quadrado
CPC	Cimento Portland Comum
CSH	Silicato de cálcio hidratado
C₂S	Silicato Dicálcio
C₃A	Aluminato Tricálcio
C₃S	Silicato de Tetracálcio
C₄AF	Ferroaluminato Tetracálcio
EPA	Environmental Protection Agency
E/S	Estabilização por Solidificação
F	Força
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
HTP	Hidrocarboneto Total de Petróleo
Kgf	Kilograma Força
LABGER	Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos
LMP	Limite Máximo Permivíssel
L/S	Relação Líquido/Sólido
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
pH	Potencial Hidrogênionico
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
PtCt	Ponto Central

RC	Resistência à Compressão
REPLAN	Refinaria de Paulínia
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STF	Sólidos Totais Voláteis
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
U/S	Umidificação/Secagem
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
WTC	Wastewater Technology Center

RESUMO

O objetivo principal desse trabalho foi utilizar a Estabilização por Solidificação para atenuar óleos e graxas presentes na borra oleosa de petróleo, utilizando como aglomerante o cimento Portland II. O trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos que pertence à Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande. Na primeira etapa da pesquisa foi realizado o planejamento experimental, em que foi utilizado o fatorial 2^2 com a adição de três pontos centrais. Os fatores adotados foram percentual de borra, nos níveis 10, 15 e 20%, e tempo de cura, nos níveis 7, 14 e 28 dias. Na segunda etapa, foi feita a caracterização da borra de petróleo. Na terceira etapa, foi realizada a avaliação dos materiais submetidos à estabilização por solidificação, utilizando cimento Portland como aglomerante. O teor de óleos e graxas presente na borra de petróleo também é um indicativo de contaminação, no material bruto esse teor foi de 68,7% e após o tratamento usando a E/S, conseguiu-se reduzir para 4,6%, que está abaixo do limite máximo permissível recomendado pela Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente - FEEMA. Portanto a Estabilização por Solidificação mostrou-se eficaz no pré-tratamento de resíduos perigosos antes dos mesmos serem dispostos adequadamente em aterros sanitários industriais, como também pode ser utilizado como método que atenua os contaminantes.

Palavras-chave: borra de petróleo, estabilização, solidificação, metal pesado; óleos e graxas.

ABSTRACT

The main objective of this study was to use the stabilization by solidification to mitigate oil and grease present in oily sludge from oil, using Portland II cement as a binder. The study was conducted at the Laboratory of Environmental Management and Waste belonging to the Academic Department of Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande. In the first stage of the research was carried out the experimental design, which was used in the factorial 2^2 with the addition of three central points. The factors used were the percentage of residue levels 10, 15 and 20%, and curing time on levels 7, 14 and 28 days. In the second step took part the characterization of oil sludge. In the third step, we performed the evaluation of materials submitted to the stabilization by solidification using Portland cement as a binder. The presence of oil and grease present in the oil sludge is also an indication of contamination, in the raw material that content was 68.7% and after the treatment using the I / O, could be reduced to 4.6%, which is below the maximum limit recommended by the State Foundation of Environmental Engineering - FEEMA. Therefore, the stabilization by solidification was effective in pre-treatment of hazardous wastes before they are appropriately disposed in industrial landfills, but can also be used as a method to mitigate contaminants.

Keywords: oil sludge, stabilization, solidification, heavy metals, oils and greases.

CAPÍTULO 1

1 – INTRODUÇÃO

Os resíduos industriais representam um problema para as empresas quando se trata de gerenciamento e tratamento dos mesmos. Os resíduos sólidos industriais acarretam perigo à saúde pública, contaminam o meio ambiente e implicam em custo com seu tratamento e disposição.

Com a realização deste trabalho, espera-se contribuir com mais uma referência em estudos e pesquisa na área de gestão de tratamento de resíduos sólidos industriais. O trabalho está dividido em seis capítulos. No capítulo 1 encontram-se a introdução do trabalho com problemática, justificativa, importância do trabalho, os objetivos, geral e específico; no capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica realizada sobre o tema abordado; no capítulo 3 estão descritos os materiais e métodos utilizados; no capítulo 4 estão os resultados e discussões parciais; no capítulo 5 encontram-se as conclusões parciais; e no capítulo 6 está o cronograma de execução.

1.1– Problema da Pesquisa

Resíduos gerados na indústria petroquímica constituem-se em graves problemas socioambientais para o país, e são apontados como grandes desafios para as áreas responsáveis pelas pesquisas em planejamento e operação do sistema de destino final de resíduos sólidos (PIRES et al., 2003).

Como consequência do desenvolvimento da indústria do petróleo e das demandas da sociedade moderna, tem-se acumulado resíduos oleosos que são gerados durante a produção, armazenagem, transporte e refino de petróleo. Por apresentarem risco à saúde humana, os hidrocarbonetos de petróleo são motivos de preocupação (LEAHY e COLWELL, 1990).

As refinarias respondem pela maior parte dos resíduos gerados na indústria do petróleo, dos quais se destacam os produtos acumulados no fundo dos tanques de óleo cru, lodos oleosos, lodos das torres de resfriamento, catalisadores gastos, resíduos das torres de troca de calor, finos de coque e águas residuárias. Muitos destes resíduos podem conter materiais considerados potencialmente perigosos para a saúde e o meio

ambiente tais como metais pesados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenóis, cáusticos, ácidos e asfaltenos (FALCON, 1993).

Contaminações de solo com hidrocarbonetos de petróleo tornaram-se um problema mundial na metade dos anos 80. Fontes de contaminação com Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (HTP) estão relacionadas com a exploração, a produção, o armazenamento, o transporte, a distribuição e a destinação final de petróleo e seus derivados (YEUNG et al, 1997).

Trindad et al (2002) referem-se no seu trabalho aos frequentes acidentes e vazamentos de petróleo no Brasil. O Brasil era, no ano de 2001, o 15º maior produtor de petróleo no mundo e o primeiro da América Latina (BOSCO, 2002). Indústrias responsáveis pela produção e processamento de derivados do petróleo devem ser vistas como potencialmente poluidoras, seja através de produção de compostos perigosos, acidentes ou destinação inadequada dos resíduos gerados.

Contaminação por metais pesados em solos contaminados com borra oleosa diminui a diversidade microbiana e as comunidades bacterianas perdem parte de sua capacidade degradativa (BURKHARDT et. al, 1993). Capacidades de degradação tornam-se ainda mais raras nas comunidades bacterianas afetadas por metais pesados.

As áreas contaminadas com borra oleosa apresentam quatro problemas principais: risco à segurança das pessoas e das propriedades, risco à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades (SÁNCHEZ, 1998).

Azambuja et al. (2002) relatam que existem inúmeros processos de controle e remediação de solos contaminados, cujas soluções passam, em sua maioria, pela remoção do solo contaminado, confinando o material em aterros de resíduos sólidos ou dispondo-o em landfarmings (sistema utilizado para o processo de degradação biológica). No entanto, Schwarz et al. (2006) destacam que a remoção completa do solo contaminado ou do contaminante, é impossível e/ou excessivamente cara. Diante disso, a atenção principal está sendo dada para o isolamento e a retenção através de meios que possibilitem o controle da migração do contaminante.

1.2 – Justificativa

Na indústria petroquímica, a borra oleosa gerada constitui num passivo ambiental para a empresa. Com a aplicação da tecnologia da E/S, esta borra classificada

como Classe I (perigosa) será convertida em um material Classe II (não perigosa) com as seguintes características: menor toxicidade, solubilidade e lixiviabilidade, dessa forma o material resultante apresentará menor capacidade de contaminação ao meio ambiente.

Justifica-se a elaboração deste trabalho pelo seguinte aspecto: analisar ambientalmente, o material estabilizado e solidificado, numa matriz de cimento, nas diferentes percentagens da borra oleosa do petróleo e tempos de cura.

A presente proposta de pesquisa visa encontrar uma forma adequada para disposição e/ou atenuação dos contaminantes presentes na borra, pois no Brasil a forma de disposição e/ou tratamento tem sido de forma onerosa para o setor petroquímico.

Neste sentido, entre os métodos de retenção e/ou imobilização de materiais contaminados pode-se citar o processo de estabilização/solidificação (E/S), que é uma técnica que é utilizada para transformar materiais sólidos potencialmente perigosos, em materiais não perigosos, ou seja, transformar um material classe I em um material classe II.

1.3 – Objetivos

1.3.1– Geral

Tratar a borra oleosa de petróleo utilizando a estabilização por solidificação (E/S) e verificar a atenuação dos óleos presentes na borra.

1.3.2 – Específicos

- ✓ Realizar a estabilização por solidificação da borra de petróleo, utilizando como aglomerante o cimento Portland;
- ✓ Avaliar a imobilização do teor de óleos e graxas, a integridade e a durabilidade do material estabilizado por solidificação;
- ✓ Avaliar a eficiência de retenção dos óleos e graxas da borra oleosa após a E/S;
- ✓ Avaliar o teor de óleos e graxas na borra oleosa e no material E/S;
- ✓ Fazer o balanço de massa do processo de E/S.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Resíduos Sólidos e Meio Ambiente

A norma brasileira NBR 10.004 (ABNT, 2004_a) define resíduos sólidos como:

“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes do sistema de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas periculosidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso solução técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

Segundo a ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004_a) os resíduos são classificados em:

✓ Resíduos Classe I – Perigosos: são resíduos que, devido às suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças, e que apresentam riscos ao meio ambiente, quando manejados ou dispostos de forma inadequada.

✓ Resíduos Classe IIA – Não – Inertes: são resíduos que não são perigosos, que não se enquadram na Classe I – Perigosos ou na Classe IIB – Inertes, podendo ter propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

✓ Resíduos Classe IIB – Inertes: são resíduos que, quando submetidos ao ensaio de solubilidade, segundo a norma ABNT NBR 10.006 (ABNT, 2004_c), não apresentam quaisquer de seus constituintes solubilizados, a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, exceto os padrões de aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

A Figura 1 mostra a classificação de resíduos adotada no Brasil segundo a ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004_a).

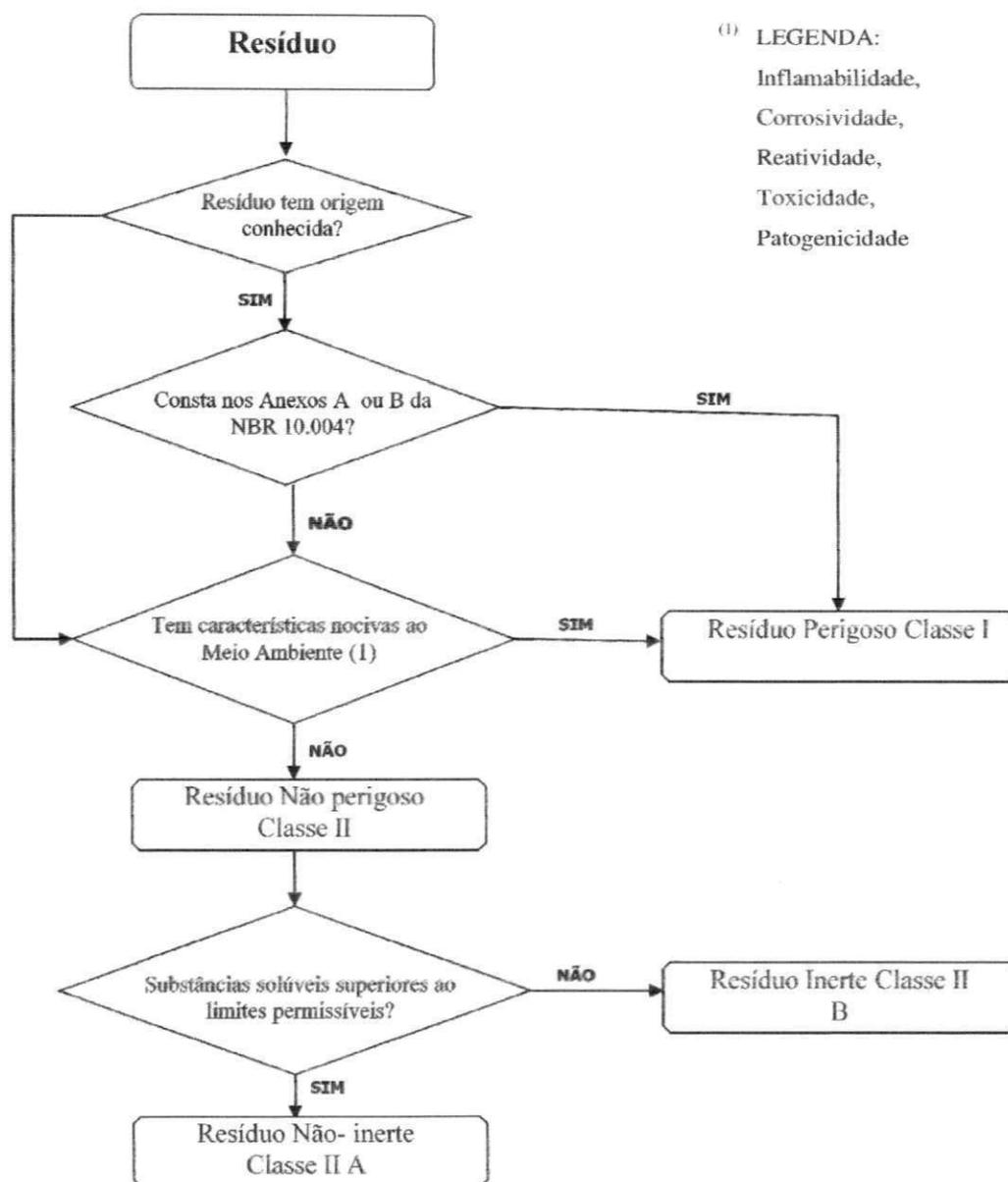


Figura 1 – Classificação dos resíduos sólidos segundo a ABNT
Fonte: ABNT (2004_a)

Segundo a ABNT NBR 10.004 a classificação dos resíduos se dá a partir das análises físico-químicas do extrato lixiviado, obtido a partir da amostra bruta de resíduo, comparando-se as concentrações dos elementos detectados nos extratos lixiviados com os limites máximos estabelecidos nas listagens presentes na norma em função da concentração em mg.L^{-1} e em função da concentração em mg.kg^{-1} .

De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE) dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 600

mil toneladas, cerca de 22%. Os 78% restantes são depositados indevidamente em lixões, sem nenhum tipo de tratamento. Dos rejeitos industriais tratados, 16% vão para aterros, 1% é incinerado e os 5% restantes são co-processados, ou seja, transformam-se por meio de queima em parte de matéria-prima para a fabricação de cimento.

2.2 – Resíduos Sólidos Industriais: Poluição

Para SISINNO (2003_b), o processo produtivo tem como consequência a geração de resíduos que necessitam de tratamento e destinos adequados, pois diversas substâncias presentes nos resíduos industriais são tóxicas e algumas delas tem capacidade de bioacumulação nos seres vivos, podendo chegar até o homem através da cadeia alimentar.

As diversas atividades industriais geram resíduos sólidos, líquidos e gasosos que podem poluir e/ou contaminar o solo, a água e o ar. O controle desses resíduos não é simples, pois apresentam diferentes composições químicas, físicas e biológicas, as variações de volumes gerados, a potencialidade de toxicidade e os vários pontos de geração numa mesma unidade produtiva recomendam que os resíduos sejam caracterizados, quantificados, tratados e acondicionados adequadamente, antes de serem dispostos no meio ambiente (PEREIRA, 2002).

A atividade industrial na produção de materiais e produtos químicos dá origem a grandes quantidades de resíduos de metais pesados a cada ano. Os metais pesados podem existir em uma variedade de formas, por exemplo, cloreto, sulfato, e fluoreto. Como a concentração de metais pesados em resíduos varia e pode ultrapassar o limite de aceitação de descarte ao meio ambiente, resíduos de metais representam uma séria ameaça para a saúde humana e animal e precisa de tratamento (BOZKURT et al., 2000).

Metais pesados são elementos químicos que apresentam número atômico superior a 22 e apresentam uma massa específica maior que 5 g/cm³. Também podem ser definidos por sua singular propriedade de serem precipitados por sulfetos. Entretanto, a definição mais difundida é aquela relacionada com a saúde pública: metais pesados são aqueles que apresentam efeitos adversos à saúde humana. (COOKER, 1983).

Neder et al. (1999) destacam que a tecnologia de encapsulamento constitui numa alternativa de tratamento para resíduos que contêm contaminantes iônicos, como os

metais pesados. De acordo com a U.S. Army Corps of Enginners (1995), a técnica é aplicada preferencialmente a contaminantes constituídos essencialmente de metais pesados, pois a adição de cimento eleva o pH das misturas, formando hidróxidos de metais, os quais são muito menos solúveis que outras espécies iônicas dos metais.

Os aditivos da estabilização e formulações novas estão sendo desenvolvidas. Estes incluem formulações utilizando cimento como aditivos, como carvão ativado, argila, borracha. As partículas de borracha foram superiores aos outros aditivos. Estabilização do baixo nível de constituintes orgânicos no solo é viável, mesmo para produtos orgânicos voláteis, (WEISMAN, ET. al, 1994).

A E/S de metais pesados, lamas, resíduos industriais e de solo contaminado é uma tecnologia atraente para reduzir sua toxicidade e facilitar tratamento antes da deposição em aterro (VALLS e VAZGUEZ, 2000; COLLIER et al., 2006).

2.3 – A Indústria do Petróleo e Tratamento da Borra Oleosa

O aumento das atividades industriais acarretou um incremento na geração de resíduos. Segundo Lora (2000) muitos terrenos foram contaminados por atividades industriais realizadas no passado, devido ao mau gerenciamento de resíduos e à ocorrência de acidentes, com derramamento de material poluente, fazendo-se necessária a adoção de ações corretivas para a descontaminação destes locais. Em relação aos resíduos gerados pela indústria petrolífera Amaral e Domingues (1990) comentam que durante muito tempo a maior preocupação com os resíduos oleosos gerados por esta indústria se concentrou apenas na redução do conteúdo de óleos, com o intuito de recuperar a parcela com valor comercial, permanecendo ao final deste processo um resíduo sólido ou semi-sólido conhecido como “borra de petróleo”, o qual por não possuir valor comercial, era acumulado em lagoas ou diques.

Nas últimas décadas, tem se verificado um aumento da contaminação de petróleo, decorrente de acidentes com navios petroleiros, nos processos de carga e descarga, e em dutos petrolíferos. Entre 1960 e 2000, ocorreram 18 acidentes no litoral brasileiro, com volume total estimado em 38 milhões de litros derramados (CETESB, 2003).

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, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, sendo esses dois últimos de maior incidência, (THOMAS, 2001).

Ururahy et al. (1998) definem “borras oleosas” como resíduos oleosos e viscosos, que são gerados na indústria petrolífera e tem composição extremamente variada. Grandes quantidades de borras oleosas são geradas pela indústria de refino de petróleo, o que poderá representar um possível problema do ponto de vista ambiental no futuro.

A borra de petróleo por ser um resíduo químico tóxico classificado como classe I - perigoso não pode ser lançado diretamente no meio ambiente ou comercializado. A prática comum para destino deste resíduo tem sido o seu armazenamento em tambores. Atualmente, a borra de petróleo bruta é submetida a um tratamento com um agente encapsulante. Este tratamento consiste basicamente em misturar a borra oleosa com 20% em peso de bentonita organofílica em forma de pó. O encapsulante tem a função de formar uma barreira física permanente no resíduo, evitando a lixiviação de produtos tóxicos para o meio ambiente, sobretudo o solo e as águas superficiais. Após encapsulamento a borra é classificada como classe II - não perigosa (Petrobrás 1998).

A busca de tratamentos eficazes que possam ser implementados a um custo acessível é um problema de difícil solução dentro do programa de gerenciamento de resíduos da indústria petrolífera. Os métodos mais empregados no tratamento destes resíduos têm sido a incineração, o landfarming e a disposição em aterros.

A técnica de tratamento de resíduos industriais por Estabilização por Solidificação antes da disposição em aterro vem sendo impulsionada pela necessidade de se melhorar o manuseio do resíduo, prover um produto tratado com alta resistência e integridade estrutural, bem como reduzir a mobilidade de poluentes no solo por lixiviação. Embora esta técnica seja amplamente utilizada há mais de 30 anos em países como os Estados Unidos, Alemanha, França, Inglaterra e Japão, no Brasil, esta tecnologia ainda é bastante recente e está basicamente direcionada ao tratamento de resíduos industriais classificados segundo a NBR 10.004 – Classificação de Resíduos – como Classe I (perigoso) e Classe II (não inerte).

Outra técnica bastante utilizada é o “landfarming”, também conhecido como tratamento no solo, é uma tecnologia que envolve controle de aplicação de resíduos, como os de petróleo, na superfície do solo, e sua incorporação nas zonas superficiais

(HEJAZI et al. 2003). Este método tem sido amplamente utilizado nos Estados Unidos e Europa, por ser um processo de baixo custo e com alta eficiência de biodegradação de resíduos de hidrocarbonetos (LINE et al. 1996).

O processo de “landfarming” utiliza a atividade dos microrganismos do solo para degradar ou imobilizar os vários componentes dos resíduos do refino (KATAOKA, 2001).

CONEGLIAN et al. 2006 utilizaram o “landfarming” para determinar a eficiência da biodegradação da matéria orgânica presente na borra oleosa e no lodo biológico gerado no sistema de tratamento de efluentes da Refinaria de Paulínia – REPLAN/PETROBRÁS. Logo após o tratamento foi realizado os ensaios físicos e químicos, utilizando os ensaios de respirometria – Tabela 1

Tabela 1- Resultados das análises físico-químicas do solo de “landfarming” da REPLAN/PETROBRÁS

Parâmetros	Resultados
Alumínio (mg.kg ⁻¹)	38.000,00
Boro (mg.kg ⁻¹)	<0,5
Cobre (mg.kg ⁻¹)	66,5
Ferro Total (mg.kg ⁻¹)	32.600,0
Zinco (mg.kg ⁻¹)	830
Manganês (mg.kg ⁻¹)	159,0
pH em CaCl ₂	5,4
Umidade (%)	62,5

Fonte: CONEGLIAN – 2006

BERGER (2005) utilizou o processo Terraferm[®] para tratar solos contaminados com HTP, transformando esse resíduo de classe I para classe II. As amostras foram caracterizadas química e fisicamente. Na caracterização química foram analisados parâmetros como metais (cromo, zinco, chumbo, níquel, cobre, cádmio, arsênio, mercúrio total, ferro e tálio sólido), pH e na caracterização física analisou o teor de umidade. Realizou o teste de lixiviação e solubilização. As concentrações acima dos valores de referência foram cromo (120 mg.kg⁻¹), zinco (370 mg.kg⁻¹), níquel (110 mg.kg⁻¹), cobre (86 mg.kg⁻¹) e mercúrio (0,8 mg.kg⁻¹). O valor médio do pH foi de 6,1. A umidade ficou em média de 21%. No teste de lixiviação nenhuma das amostras ultrapassou os limites, enquadrando-se na classificação de resíduo classe II. No teste de solubilização foi constatado que o resíduo era classe IIA.

2.4 – Estabilização por Solidificação

A estabilização por solidificação (E/S) é utilizada há mais de 50 anos para o tratamento de resíduos industriais. Iniciando, principalmente, na metade do século XX para o tratamento de resíduos radioativos (SPENCE e SHI, 2005).

O principal objetivo da E/S é reduzir a mobilidade dos contaminantes por duas vias: Retenção em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade; e transformação química em uma forma menos solúvel.

Emprega-se a E/S como uma opção de pré-tratamento ou tratamento de resíduos sólidos perigosos que não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente em que foram gerados (STEGEMANN e BUENFELD, 2003) e na sua condição original. Utilizam-se diversos agentes aglomerantes destacando-se o cimento Portland comum, hidróxido de cálcio, asfalto, argilas, polietileno, asfalto e outros polímeros orgânicos.

A estabilização é a 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 (MEANS et al. 1995; CONNER e HOEFFNN, 1998; ADASKA et al. 1998; LIU, 1999; SPENCE e SHI, 2005). Segundo SPENCE e SHI (2005) a natureza e a característica física dos resíduos não precisam ser necessariamente modificadas pela estabilização.

A solidificação é uma técnica para encapsular o resíduo formando um material sólido, que não necessariamente envolve interação química entre contaminantes e aglomerante. O produto da solidificação pode ser um bloco monolítico, partículas de resíduos e outras formas consideradas sólidas (SPENCE e SHI, 2005; MALONE et al. 1980; MEANS et al. 1995; CONNER e HOEFFNN, 1998). A mistura entre o resíduo e o aglomerante é de primordial importância no processo sendo realizada em equipamentos específicos (BARTH et al. 1989).

Portanto, na estabilização por solidificação os contaminantes são aprisionados (estabilizados) numa matriz sólida. Neste caso, a retenção do contaminante é limitada: i) pela diminuição da área de superfície exposta ao meio ambiente e/ou ii) pelo isolamento dos contaminantes da influência do meio externo por partículas presentes no resíduo (MALONE et al.1980). SPENCE e SHI (2005) dizem que na estabilização por solidificação ocorrem reações químicas entre os contaminantes e aglomerantes e/ou processos de retenção física. Portanto, a solidificação é um processo particular de estabilização de resíduos (do qual o termo estabilização por solidificação ou E/S).

A solidificação resulta na elevação da resistência e durabilidade da matriz solidificada. Muitos metais pesados são precipitados como hidróxidos de baixa solubilidade immobilizando contaminantes através de duas formas: quimicamente na forma insolúvel e fisicamente na obtenção de uma matriz rígida e durável. Para avaliar resíduos solidificados, devem-se analisar critérios de utilização e disposição dos mesmos, sendo necessário identificar as propriedades mais importantes das matrizes solidificadas. Em processos baseados em cimento, devem-se relatar os mecanismos de lixiviação e as formas de disposição ou utilização tais como: disposição em aterro sanitário ou aterro industrial ou utilização controlada ou utilização de forma irrestrita (STEGEMANN e CÔTÉ, 1996).

2.5 – E/S baseado em cimento Portland comum (CPC)

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

- a) Cimento Portland Comum CP I e CP I-S (ABNT NBR 5732, 1991) – Aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfatos de cálcio, sendo permitido durante a moagem a adição no tipo I-S de materiais carbonáticos, no teor especificado.
- b) Cimento Portland CP II (ABNT NBR 11578, 1997) - Aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, sendo permitido durante a moagem a adição a esta mistura, de materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto forno e/ou materiais carbonáticos, nos teores especificados. Sendo: CP II-E – Cimento Portland Composto com Escória granulada de alto forno; CP II-Z- Cimento Portland Composto com Pozolana e CP II-F – Cimento Portland com Fíler.
- c) Cimento Portland de Alto Forno CP III, com Escória (ABNT NBR 5735, 1991) - Aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer Portland, com adição durante a moagem de uma ou mais formas de sulfato de cálcio,

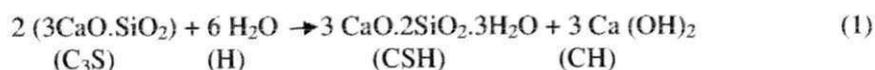
escória granulada de alto forno e materiais carbonáticos, moídos em conjunto ou em separado, nos teores especificados.

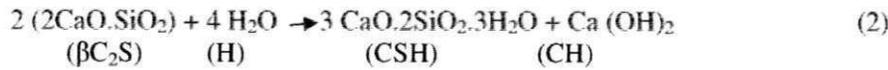
- d) Cimento Portland Pozolânico CP IV (ABNT NBR 5736, 1991) - Aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer Portland, com adição durante a moagem de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos, moídos em conjuntos ou em separado, nos teores especificados.
- e) Cimento Portland de Alta Resistência Inicial CP V-ARI (ABNT NBR 5733, 1991) – Aglomerante hidráulico que atende às exigências de alta resistência inicial, obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio hidráulicos, ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais carbonáticos, no teor especificado.

O termo cimento Portland descreve um material produzido pela calcinação a 1450°C de uma mistura de argila e material calcário, o qual endurece quando misturado com água (LANGE et al. 1998). Sua fabricação envolve as etapas de britagem, moagem de cru, clinquerização, moagem de cimento e ensacamento.

A E/S em matriz de cimento se caracteriza com reações entre os agentes de solidificação para formar um sólido estável que é capaz de desenvolver resistência mecânica. Nos sistemas baseados em cimento, com a adição da água ocorre a formação de uma pasta resistente que terá como função solidificar (com possível estabilização) os resíduos contaminados (ADASKA et al. 1998; CONNER, 1990; ALBA et al. 2001).

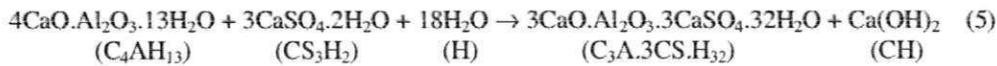
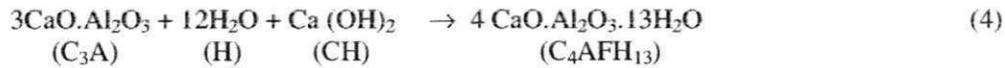
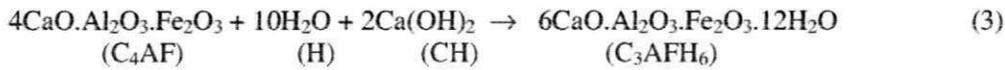
O clínquer possui quatro fases principais, consistindo de vários compostos de cálcio, porém, os resultados de análises químicas de rotina são expressos em termos de óxidos dos elementos presentes. De acordo com LANGE et al. (1998) as quatro fases principais são denominadas: *alita* (C_3S , 50 a 70%), *belita* (βC_2S , 15 a 30%), aluminato tricálcico (C_3A , 5% a 10%) e ferro aluminato tetracálcico (C_4AF , 5% a 15%), em que: C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O, F = Fe₂O₃ e A = Al₂O₃. Os principais produtos da hidratação são a *portlandita* (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino e de estequiometria variável como apresentado nas Expressões (1) e (2) de hidratação do CPC de acordo com LANGE et al. (1998) e SPENCE e SHI (2005):



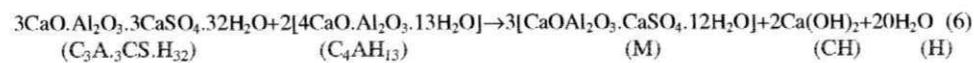


Na Expressão 1, o silicato tricálcico (C₃S) após hidratação, forma silicato de cálcio hidratado (CSH) mais hidróxido de cálcio (CH, *Portlandita*). Do mesmo modo, na Expressão 2, o silicato de dicálcico (βC₂S) após hidratação forma também silicato de cálcio hidratado (CSH) mais hidróxido de cálcio (CH, *Portlandita*).

Nas expressões de 3 a 5, os aluminatos reagem rapidamente e requer a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio (CS₃H₂) para o controle do endurecimento do cimento:



Os aluminatos formam inicialmente produtos hidratados, poucos estáveis, os quais são convertidos rapidamente para C₃AH₆ também conhecido, como hidrogarnet. Na presença da *Portlandita* o C₄AH₁₃ é produzido (Expressão 4), ou seja, o aluminato tricálcico ao reagir com a *Portlandita* produz o C₄AH₁₃. Na Expressão 5, o C₄AH₁₃ reage com o gesso para formar o sulfoaluminato de cálcio, conhecido como etringita (C₃A.3CS.H₃₂). A formação da etringita ocorre até o consumo total do gesso. É nesse estágio que um excesso de C₄AH₁₃ reage com a etringita para formar o monosulfatoaluminato de cálcio ou monosulfatos (M) (Expressão 6).



Desse modo a vantagem de usar o cimento é a compatibilidade com metais pesados e substâncias oxidantes. Por outro lado o uso de cimento apresenta como aspecto limitante, o retardo do tempo de cura quando o processo de E/S é realizado com resíduos contendo solventes orgânicos, óleos e produtos a base de sulfatos (MALONE et al. 1980).

2.6 – E/S de Borra Oleosa

ROJAS et al. (2008) utilizaram a técnica de E/S de solos contaminados com borra oleosa ácida, analisaram especificamente, o comportamento mecânico através da

resistência a compressão. Utilizaram como material encapsulante o cimento Portland CP V – ARI. Utilizando 10, 20 e 30 % do cimento ao peso do solo e para a quantidade de cimento, quantidades de 0, 10, 25, 40 e 55% de borra oleosa. Para todos os teores de agentes estabilizante e de contaminante foram realizados ensaios de compressão. Os resultados mostraram que a técnica de E/S foi eficiente para pequenas quantidades de borra oleosa ácida, enquanto que para quantidades maiores de borra oleosa ácida a técnica tornou-se menos eficiente.

OLIVEIRA (2003) avaliou o desempenho de dois tipos de materiais argilosos na retenção de elementos orgânicos e inorgânicos presentes no resíduo borra de petróleo, a fim de reduzir o potencial poluidor do mesmo, para isso, caracterizou o resíduo denominado borra de petróleo e avaliou a eficiência do método E/S da borra em material argiloso.

OLIVEIRA (2003), em sua pesquisa, obteve os seguintes resultados para a caracterização da borra mostrados na Tabela 2:

Tabela 2 Caracterização físicas e químicas da borra oleosa de petróleo

Parâmetros	Resultados
pH	7,65
Teor de Umidade (%)	43,33
Sólidos Totais (%)	61,28
Sólidos Fixos (%)	63,32
Sólidos voláteis (%)	36,67
Óleos e Graxas Totais (%)	15-47

Fonte: Oliveira, 2003

Os resultados apresentados na Tabela 2, mostram que a borra oleosa que Oliveira (2003) estudou, tem um teor de umidade de 43% e uma percentagem em torno de 60% de sólidos totais presentes na borra.

Na Tabela 3 estão os resultados dos contaminantes encontrados em borra oleosa.

Tabela 3 - Resultado do ensaio de lixiviação para a borra oleosa do petróleo

Metal	Valor mg.L⁻¹	LMP mg.L⁻¹
Bário	13,0	70,0
Cromo	< 0,05	5,0
Níquel	0,10	0,02
Zinco	1,25	5,0
Ferro	210	0,3
Cádmio	0,01	0,5
Alumínio	1,9	0,2
Magnésio	22,90	-
Cálcio	345	-
Chumbo	0,08	1,0
Cobre	0,01	2,0
Manganês	4,40	0,1

LMP: Limite máximo permissível para lixiviação; Fonte: OLIVEIRA 2003.

OLIVEIRA (2003) realizou testes físicos e físico-químicos no material solidificado, a fim de verificar a influência da forma de mistura nas características finais do produto solidificado na proporção de 40% de resíduo e 60% de argila.

Os principais parâmetros encontrados no resíduo tratado com 60% de solo argiloso podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Características físicas e físico-químicas da borra de petróleo solidificada - na proporção de 40% de resíduo para 60% de solo argiloso

Metal	Valor
Óleos e Graxas (%)	13,64
Umidade (%)	10,07
Sólidos Totais (%)	89,93
Sólidos Voláteis (%)	20,10
Sólidos Fixos (%)	79,89

Fonte: OLIVEIRA 2003

O teor de óleos e graxas presente na borra diminui para 13,64% no produto estabilizado por solidificação na proporção de 40% de resíduo e 60% de argila.

Neder et al. (1999) destacam que a tecnologia de encapsulamento constitui numa alternativa de tratamento para resíduos que contêm contaminantes iônicos, como os metais pesados. De acordo com a U.S. Army Corps of Engineers (1995), a técnica é

aplicada preferencialmente a contaminantes constituídos essencialmente de metais pesados, pois a adição de cimento eleva o pH das misturas, formando hidróxidos de metais, os quais são muito menos solúveis que outras espécies iônicas dos metais.

Os aditivos da estabilização e formulações novas estão sendo desenvolvidas. Estes incluem formulações utilizando cimento como aditivos, como carvão ativado, argila, borracha. As partículas de borracha foram superiores aos outros aditivos. Estabilização do baixo nível de constituintes orgânicos no solo é viável, mesmo para produtos orgânicos voláteis. Estudos em escala de bancada de solos contaminados com chumbo, cádmio, zinco, bário, cromo e níquel empregados. (WEISMAN, et. AL, 1994).

Karamalidis e Voudrias (2007) utilizaram a E/S para tratar amostras de lodo que foram obtidos a partir de uma refinaria grega, essa amostra era oriunda de uma unidade de centrifugação, contendo uma mistura de vários tipos de lamas oleosas. Foram utilizados dois tipos de cimento: um contendo material pozolânico natural chamado cimento II e o outro não (Portland), chamado cimento I. Os autores analisaram hidrocarbonetos totais de petróleo, alcanos e 16 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos da lista de prioridades poluentes da EPA. As amostras foram submetidas ao ensaio de lixiviação e utilizaram a cromatografia gasosa para determinar as concentrações de hidrocarbonetos presentes nos lixiviados. Karamalidis e Voudrias (2007) concluíram que a adição de cimento para as lamas oleosas resultou em maior quantidade lixiviada de n-alcanos, em todos os casos, comparada com os de resíduos não tratados. Observaram também que o cimento I (Portland) foi mais eficaz que o cimento II para acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fluoranteno pireno, benzo [a] antraceno, criseno, fluoranteno benzo [b], benzo [a] pireno e indeno [1,2,3 - c, d pireno]. Nas amostras E/S com o cimento II, os lixiviados apresentaram quantidades mais elevadas de HPAs. Apenas 4 dos 16 HPAs compostos medidos neste estudo apresentaram redução de lixiviação com a utilização de cimento II como agente de estabilização. Estes compostos foram naftaleno, fenantreno, fluoranteno benzo [k] e dibenzo [a, h] antraceno. A lixiviação do antraceno foi reduzida com a adição dos dois tipos de cimento.

Leonard e Stegemann (2009) estudaram a eficácia do cimento Portland, com a adição de cinzas de carbono para a melhoria da lixiviabilidade relacionada a E/S de cascalhos de perfuração de petróleo, mesclados de fluidos de perfuração usados como lubrificantes e refrigerantes durante a perfuração de petróleo e pequenos pedaços de formação rochosa. Os pesquisadores avaliaram três fatores: a) Aglomerantes, em dois níveis: somente cimento Portland e cimento Portland acrescido de cinzas (1:1); b)

Razão resíduo/aglomerante estudados em três níveis: 0:1, 1:4 e 3:2 e c) Tempo de cura, em três níveis: 7, 28 e 56 dias. Leonard e Stegemann (2009) realizaram ensaios de capacidade de neutralização ácida, lixiviação e cloretos e concluíram que a adição de cinzas de carbono melhorou a imobilização de contaminantes orgânicos, uma vez que foi o fator mais efetivo na redução da lixiviação de hidrocarbonetos, e pode representar um aglutinante de baixo custo para a E/S de resíduos orgânicos.

Knop et al. (2004) realizaram ensaios de resistência à compressão em amostras de solo residual de arenito contaminado por óleo diesel (contaminação por hidrocarbonetos) e utilizaram o tratamento E/S, através da adição de cimento Portland CP V ARI. Foram utilizadas quantidades de cimento entre 0 e 50% em relação à massa do solo e 0 a 100% de óleo diesel em relação à massa total de líquidos. Foram usados tempos de cura entre 3 e 7 dias. Os resultados mostraram que houve uma tendência a perda de resistência do material E/S com o aumento da quantidade de óleo contida no solo. O aumento de resistência do terceiro ao sétimo dia variou de 9,5 a 33,9%, dependendo da quantidade de cimento adicionada e da quantidade de óleo.

O trabalho de Oliveira (2003) utilizou borra oleosa classificada como fundo de tanque, proveniente dos tanques de estocagem de petróleo cru. Realizou várias razões de misturas, entre o resíduo e os materiais argilosos aglomerantes.

La Grega *et al* (1990) avaliaram a E/S de um lodo ácido proveniente de uma refinaria. O objetivo do estudo foi avaliar a performance de quatro diferentes tipos de misturas envolvendo dois tipos de adsorventes (bentonita e atapulgita) e dois tipos de aglomerantes (cinzas volantes e cal virgem mais cimento). Em uma comparação entre as diversas razões de aglomerantes e adsorventes, a mistura de cinzas volantes e atapulgita mostrou ser a melhor de todas.

Morgan *et al* (1984) estudaram a E/S de cinco tipos de resíduos oleosos dispostos em uma refinaria de óleo desativada, em Dallas, Texas, U.S.A. Foram testados vários agentes aglomerantes secos disponíveis localmente, incluindo argila do próprio local, cimento, cinzas leves, cimento de alto forno, resíduos de cimento de alto forno, cal virgem, resíduos de cal virgem, calcário, areia e combinação destes. Os resultados dos testes revelaram que o cimento de alto forno e a argila seca foram os materiais mais recomendados para uso no processo de solidificação, considerando os custos e a resistência das misturas.

Braga et al. (2002) apresentaram uma proposta de metodologia experimental, que visa avaliar ambientalmente, 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. Segundo o pesquisador 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.

Conforme mostrado nos trabalhos de OLIVEIRA (2003), La Grega *et al* (1990), Morgan *et al* (1984) e Braga *et al*. (2002), observa-se que: i) não há estudo mais detalhado sobre a quantidade exata da percentagem de resíduos que será misturada ao aglomerante e ii) não há uma devida preocupação com o teor de óleos e graxas presente na borra.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Infra-estrutura

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

A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas: i) planejamento experimental; ii) caracterização dos materiais; iii) confecção dos corpos de prova; iv) avaliação dos materiais estabilizados por solidificação e; v) análise estatística dos dados.

3.2 - Materiais

Neste trabalho foram usados os materiais relacionados a seguir:

- *Drogarias e reagentes*

- Água destilada
- Ácido acético glacial – CAS nº 64-19-7
- Ácido sulfúrico PA – CAS nº 7664-93-9
- Ácido clorídrico PA – CAS nº 7647-01-0
- Sulfato de magnésio monohidratado – CAS nº 14168-73-1
- n-hexano – CAS nº 110-54-3

- *Equipamentos e vidrarias:*

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

- Aglomerantes e Resíduos

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

3.3 – Planejamento Experimental e Análise Estatística dos Dados

O planejamento foi do tipo fatorial 2^k com a adição de ponto central, que possibilita analisar o efeito de dois níveis e k fatores. O experimento teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre o percentual de borra de petróleo e o tempo de cura, além das interações entres esses dois fatores, através da análise de variância – ANOVA, utilizando o Software MINITAB 15.0 (MINITAB, 2005).

Logo, foi adotado um fatorial 2^2 com três pontos centrais. Foram adotados os fatores percentagem (%) de borra de petróleo (10,15% e 20%) e tempo de cura (7, 14 e 28 dias). A partir do planejamento, identificaram-se as melhores respostas dos fatores e foi realizada a otimização do processo.

A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão na Tabela 5, totalizando 7 experimentos.

Tabela 5 - Matriz: Sinais e fatores do experimento

Amostras	Fator porcentagem borra de petróleo (%) Cód.	Fator tempo de cura (t) Cód.	Interação % x t	Nível do fator porcentagem	Nível do fator tempo de cura	Variável Resposta (VR)
1	-	-	+	10	7	Y_1
2	+	-	-	20	7	Y_2
3	-	+	-	10	28	Y_3
4	+	+	+	20	28	Y_4
5	0	0	0	15	14	Y_5
6	0	0	0	15	14	Y_6
7	0	0	0	15	14	Y_7

Na Tabela 5 é mostrada a matriz do planejamento 2^2 em que foram adotados dois fatores: porcentagem da borra de petróleo (%) e tempo de cura (t), com seus respectivos níveis, baixo (-) e alto (+). O menor nível de % de borra (10%) é representado por (-) e maior (20%) é representado por (+). O menor nível do tempo de cura (7 dias) é representado por (-) e o maior nível (28 dias) é representado por (+).

Resultados de pesquisas sobre a E/S em matriz de cimento, mostram que no período de preparação compreendido entre 07 e 28 dias ocorre a formação dos principais produtos de hidratação na composição final dos produtos quando se emprega cimento Portland comum.

A adição de três pontos centrais (0) permite-se fazer uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2^2 . Outra razão para usar o $2^2 + 3$ pontos centrais é a suposição de linearidade nos efeitos dos fatores, quando se usa apenas 2^2 (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

As variáveis de respostas estudadas foram: resistência à compressão (RC), umidificação/secagem (U/S), capacidade de absorção de água (CAA), lixiviação, solubilização e o teor de óleo e graxas.

3.4- Análise Estatística dos Dados

Foi aplicada a análise de variância (ANOVA) usando o software MINITAB (MINITAB, 2005), para analisar estatisticamente os resultados experimentais objetivando analisar qual dos tratamentos melhor atenua o teor de óleos e graxas presentes na borra oleosa de petróleo através de sua estabilização por solidificação numa matriz de cimento.

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

3.4.1 - Valor P e Análise de Variância (Anova)

Foi realizado a ANOVA - Análise de Variância, para decidir se os efeitos foram ou não significativos entre si além da interação entre eles. A ANOVA foi realizada com o nível de confiança de 5%. O esquema da análise de variância está esquematizado no Tabela 6:

Tabela 6 - Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores

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

1: Efeito Significativo ($p < 0,05$); 2: Efeito Não Significativo ($p \geq 0,05$); G.L: Graus de liberdade; R²: Coeficiente de Determinação; R: Coeficiente de Correlação.

O coeficiente de determinação foi calculado através da expressão representada em (7). O coeficiente de determinação é a relação entre a variação explicada pela equação de regressão múltipla e a variação total da variável dependente, representando a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{Efeito Principal}}}{SQ_{\text{Total}}} \quad (7)$$

O coeficiente de correlação foi calculado pela expressão (8), e indica o grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas.

$$R = \sqrt{R^2} \quad (8)$$

O valor de R varia de -1 a 1 e quanto mais próximo de 1 significa melhor resultado. O valor -1 indica uma correlação negativa e o valor 1 indica uma correlação linear positiva. É um número usado para classificar a correlação da seguinte forma:

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

A porcentagem máxima de variação é calculada pela expressão (9). A porcentagem máxima indica o valor máximo que o modelo pode explicar:

$$R^2_{max} = \frac{SQ_{Total} - SQ_{Puro-erro}}{SQ_{Total}} \quad (9)$$

3.4.2 – Modelo do Fatorial 2² mais Adição de 3 Pontos Centrais

No planejamento fatorial 2² com três pontos centrais o modelo que foi adotado é apresentado na expressão (10), admitindo-se que as superfícies de resposta seja uma função linear dos fatores.

$$VR = \beta_0 + \beta_1 \times \% + \beta_2 \text{tempo} + \beta_3 \times \% \times \text{tempo} + \beta_4 \times CtPc^2 + e \quad (10)$$

Onde β_0 , β_1 , β_2 , β_3 e β_4 são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que a porcentagem (%) e o tempo de cura (tempo) representam os fatores adotados. É importante observar que, CtPc² representa a curvatura no ponto central e está relacionada com os fatores ao quadrado (% e tempo). Então:

VR: Variável resposta;

β_0 : Média geral do modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente à porcentagem;

β_2 : Coeficiente do modelo referente ao tempo de cura;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação porcentagem e tempo de cura;

β_4 : Coeficiente do modelo referente à curvatura ao quadrado;

CtPc: Curvatura no ponto central;

e : Erro experimental.

3.5 – Classificação e Caracterização dos Materiais

A amostra de resíduo borra oleosa do petróleo foi adquirida de empresa que armazena materiais perigosos e o cimento (aglomerante) utilizado é do tipo Portland. Estes materiais foram classificados conforme procedimentos descritos na norma de lixiviação (ABNT NBR 10.004, 2004a).

3.5.1 – Análises Físicas

a) Teor de umidade

O teor de umidade expressa a quantidade de água contida no resíduo. Utilizou-se para realizar este teste o método gravimétrico com a secagem à estufa, segundo o procedimento descrito no segundo *Standard Methods for the Examination Of Water And Wastewater* (APHA, 1992).

O resultado da umidade é calculado a partir da fórmula:

$$\% \text{ Umidade} = \frac{[C]-[A]}{[C]-[B]} \times 100 \quad (11)$$

Sendo:

A = massa do resíduo seco + cápsula

B = massa da cápsula

C = massa da amostra úmida + cápsula

b) Sólidos

A determinação dos sólidos totais, fixos e voláteis permite verificar o teor de matéria orgânica presente no resíduo, bem como os elementos que não se volatilizam à temperatura de 550°C. Utilizou-se o método gravimétrico descrito no *Standard Methods* (APHA, 1992).

O cálculo dos sólidos é feito a partir das seguintes fórmulas:

$$\% \text{ Sólidos Totais} = \frac{[A]-[B]}{[C]-[B]} \times 100 \quad (12)$$

$$\% \text{ Sólidos Voláteis} = \frac{[A]-[D]}{[A]-[B]} \times 100 \quad (13)$$

$$\% \text{ Sólidos Fixos} = \frac{[D]-[B]}{[A]-[B]} \times 100 \quad (14)$$

Onde:

A: massa da amostra seca + cápsula

B: massa da cápsula

C: massa da amostra úmida + cápsula

D: massa do resíduo calcinado + cápsula

Na Figura 2 mostra a sequência dos ensaios de teor de umidade e sólidos totais. A Figura 2 (a) apresenta uma amostra do material E/S após 24 horas na estufa sendo pesado para determinar o teor de umidade. A Figura 2(b) mostra a mufla, um tipo de estufa utilizada para realizar os ensaios de ST a 550 °C. A Figura 2 (c) tem-se a amostra do material E/S após uma hora na mufla a 550 °C. A Figura 2 (d) mostra a borra oleosa, logo após uma hora na mufla a 550°C.

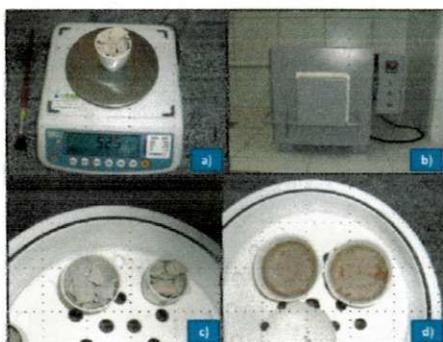


Figura 2 – Ensaio de Umidade e Sólidos Totais

3.5.2 Análises Químicas

a) pH

Foi usado para expressar o grau de acidez ou basicidade da amostra que foi analisada. A determinação do pH (potencial hidrogeniônico) da amostra se faz, preferivelmente, a partir de material recentemente colhido e com sua umidade natural. Para determinação deste parâmetro, utilizou-se o método eletrométrico (APHA, 1992).

b) Metais

Para a verificação de metais, o resíduo bruto foi submetido ao ensaio de lixiviação (NBR 10.005) e seus extratos lixiviados após preservados, foram enviados para serem analisados através da Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) no laboratório do fundo de Fomento à Mineração (FUNMINERAL) – GO.

c) Óleos e Graxas

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. São consideradas graxas os ácidos graxos, gorduras animais, sabões, graxas, ceras, 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 – **Procedimento do Método C** – da extração em Soxhlet, modificada – aplica-se a lodos e outras amostras sólidas ou semi-sólidas.

Num becker de 150 ml pesou-se 20 g de lodo (precisão $\pm 0,5$ g); adiciona-se HCl concentrado até pH = 1 e em seguida adiciona-se 25 g de sulfato de magnésio heptahidratado seco em estufa. Mistura-se bem com uma bagueta e espalha-se pelas paredes do becker; A mistura deve ficar em repouso por 15-30 minutos. O material solidificado foi removido e triturado em almofariz e o pó transferido para o cartucho de extração. Foi recolhido o material ainda retido no becker e no almofariz com papel filtro molhado em solvente e colocado também no cartucho; o material do cartucho foi coberto com lã de vidro e extraído em soxhlet com 250 ml de solvente em balão aferido, a 20 ciclos/hora (Figura 10). O frasco e a lã de vidro foram lavados com solvente; o solvente deve ser destilado e recolhido. O balão foi esfriado em dessecador por 30 minutos e pesado; Em separado, determina-se a porcentagem de sólidos secos da amostra. O cálculo da porcentagem de óleos e graxas é dado pela expressão:

$$\text{Óleos e Graxas}_{\text{baseseca}}(\%) = \frac{[A]-[B]}{C \times D} \times 100 \quad (15)$$

Onde:

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

B: massa do balão vazio, g;

C: quantidade de borra em g;

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

A

Figura 3 mostra o aparelho extrator Soxhlet que é composto por 3 peças: um balão volumétrico que contém o solvente e que, ao fim de cada ciclo, recebe o extrato; a câmara

de extração, onde é colocado o cartucho de extração contendo a amostra; e o condensador do solvente acoplado à câmara de extração.

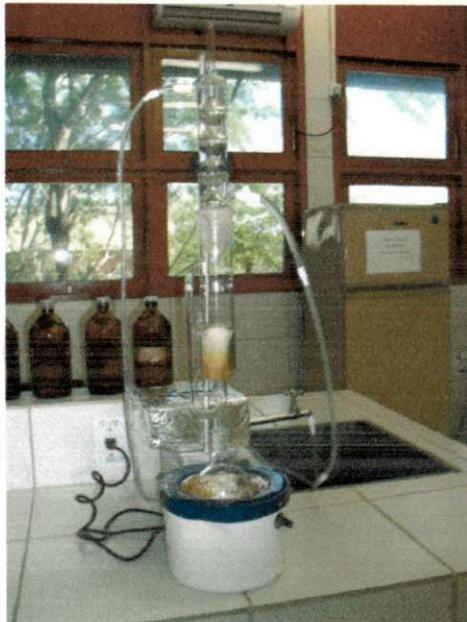


Figura 3 - Aparelho Soxhlet para extração de óleos e graxas

Este mesmo ensaio foi realizado tanto para o material bruto como para os materiais estabilizados por solidificação.

3.5.3 - Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram preparados utilizando-se o cimento (aglomerante) e a borra oleosa do petróleo (contaminante).

Na preparação dos corpos de prova foram considerados os aspectos operacionais estabelecidos no Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação, que estão apresentados na Tabela 7.

Estes aspectos estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório.

Tabela 7 - Aspectos Operacionais

Aspectos Operacionais	Parâmetros
Tempo de preparação das amostras	28 dias
Formato do molde	Cilíndrico
Dimensão do molde	5 cm de diâmetro e 10 cm de altura
Tempo de moldagem	24 horas
Umidade relativa do laboratório	50 a 100%
Temperatura do laboratório	24 + 4 °C

Fonte: BRITO (2007)

Os corpos de prova foram preparados seguindo as seguintes etapas (BRITO, 2007):

- a) Inicialmente o aglomerante foi pesado separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;
- b) Em seguida o resíduo da borra oleosa do petróleo (contaminantes) foi pesado em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;
- c) O aglomerante e contaminante foram bem misturados, e em seguida, postos em contato com a água. A partir do contato do aglomerante com água iniciou-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de provas;
- d) Em seguida o contaminante e aglomerante foram homogeneizados em presença de água, de forma que se obtive uma massa homogênea;
- e) O interior dos moldes foi lubrificado com óleo mineral, para facilitar o desmolde do corpo de prova;
- f) A mistura foi colocada aos poucos no interior dos moldes cilíndricos, tendo-se o cuidado de comprimir bem com um bastão de vidro e batendo a base do molde sobre a bancada do laboratório, para evitar a formação de vazios no corpo de prova;
- g) Uma placa de vidro de 70 mm por 70 mm de aresta e de 5 mm de espessura, também, foi lubrificada com óleo mineral, foi colocada na superfície do molde, para evitar perda de água;

- h) O material ficou em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta. Após este período, o corpo de prova foi retirado do molde e deixado por um período de 7, 14 ou 28 dias de preparação da amostra, e finalmente foram realizados os ensaios referentes aos critérios de avaliação de materiais, propostos no Protocolo (BRITO, 2007).

A Figura 4 mostra a sequência de preparação dos corpos de prova. A Figura 4 (a) apresenta o aglomerante - cimento CII, a borra oleosa de petróleo e a água destilada (água de mistura). A Figura 4 (b) mostra a massa homogênea formada a partir da mistura entre o aglomerante, o contaminante e a água destilada. A Figura 4 (c) mostra a massa preparada já acondicionada nos moldes cilíndricos. A Figura 4 (d) mostra os corpos de prova desmoldados, no decorrer do tempo de cura, para posterior realização dos ensaios.

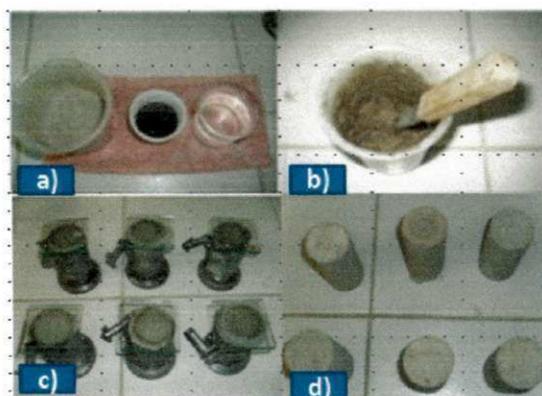


Figura 4 – Confeção dos corpos de prova

3.6 - Avaliação dos Materiais E/S

Os materiais foram avaliados por meio de ensaios de integridade/durabilidade e por ensaios relacionados com a imobilização dos contaminantes, aplicando o Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação. O protocolo avalia material E/S sob o ponto de vista ambiental, em consonância com a legislação brasileira para extrato lixiviado/solubilizado: normas ABNT NBR 10.005:2004 e NBR 10.006: 2004 (ABNT, 2004_b e ABNT, 2004 2004_c). A Figura 5 mostra os corpos de prova nos moldes utilizados nos experimentos.



Figura 5 - Moldagens dos corpos de prova (cilindro 5x10cm)

3.6.1 - Testes Físicos e Químicos nos Resíduos Solidificados

a) Sólidos Totais

A análise de sólidos totais é considerada pela EPA como uma das análises mais empregadas na avaliação da eficiência dos processos de solidificação. Em especial, no caso de resíduos orgânicos é importante que se analise a parcela de fração orgânica através da determinação da parcela volátil.

b) Óleos e Graxas

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

O método utilizado para realizar este ensaio foi descrito no item 3.5.2-c) Óleos e Graxas – procedimento C.

c) Determinação de Óleos e Graxas a partir do Extrato Lixiviado

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

Ajustar o pH da amostra para $\text{pH} < 2$ dentro do próprio frasco de coleta; Transferir 1 litro de amostra para o funil de separação; Lavar o frasco de coleta com 15 ml de hexano, e acrescentar esta porção ao funil; Adicionar mais 25 ml de hexano ao funil e agitar por 2 minutos (a); Esperar que as duas camadas se separem e recolher a porção da

amostra numa proveta (b); Filtrar a porção que contém o solvente em papel filtro, adaptado em funil raiado, recolhendo o filtrado em balão tarado (precisão $\pm 0,0001$) (c); Voltar a porção de amostra para o funil de separação, lavando a proveta com 15 ml de solvente e acrescentar esta porção ao funil (d); Repetir os itens a, b, c e d; Após lavar o funil de separação com 20 ml de hexano e filtrar esta porção recolhendo-a no balão tarado; Lavar o papel filtro duas vezes com porções de 5 ml de solvente, recolhendo estas porções no balão tarado; Destilar e recolher o solvente, para posterior recuperação, até que restem cerca de 10 ml apenas, em banho maria a 70°C; Desconectar o condensador, deixando evaporar completamente estes 10 ml; Esfriar o balão em dessecador por 30 minutos exatamente e pesar (precisão $\pm 0,0001$)g; Efetuar uma prova em branco, evaporando um volume de solvente (100 ml) em balão tarado.

O cálculo de Óleos e Graxas é dado pela expressão:

$$\text{ÓleosGraxas}(mg/L) = \left[\frac{(A - B)}{1} \times 1000 \right] - C \quad (16)$$

Onde:

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

B: massa do balão vazio, mg;

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

A Figura 6 mostra a extração de Óleos e Graxas a partir do extrato lixiviado, utilizando-se o funil de separação.

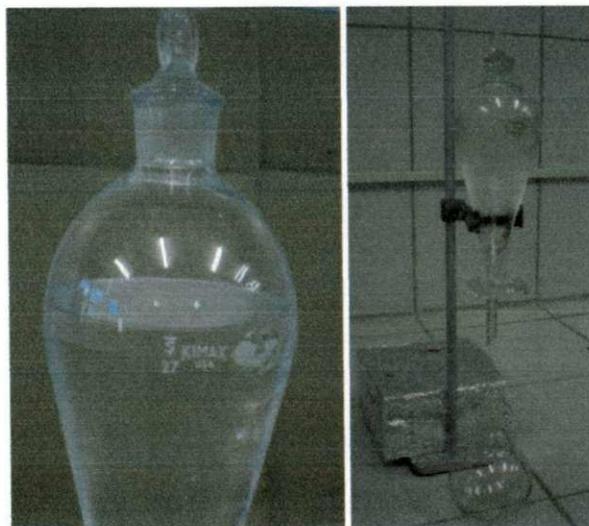


Figura 6 - Funil de separação para extração de Óleos e Graxas

3.6.2 - Ensaios de Integridade/durabilidade

Foram realizados os ensaios de resistência à compressão, capacidade de absorção de água e umidificação/secagem.

O ensaio de resistência à compressão (RC) foi realizado no Laboratório de Reciclagem de Materiais – UFCG, conforme Norma ABNT NBR 7215 (ABNT, 1996). Este ensaio foi usado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica. A resistência à compressão, portanto, é importante para avaliar a integridade do material E/S, visando garantir sua integridade na fase de disposição final do material tratado.

No ensaio de resistência à compressão foi utilizado um dinamômetro. O corpo de prova foi posto diretamente sobre o prato inferior da prensa do equipamento, de maneira que ficou rigorosamente centrado em relação ao eixo de carregamento e em seguida foi aplicada uma força de compressão sobre ele.

Foi medido a velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova, em $\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$.

A medida da resistência à compressão foi calculada pela expressão (17) (ABNT, 1996), em $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$, considerando a carga aplicada (F) e a área da seção do corpo de prova (A), e em seguida convertida para MPa.

$$RC (\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}) = \left[\frac{F}{A} \right] \quad (17)$$

A Figura 7 mostra corpos de prova após a estabilização por solidificação que foram utilizados nos ensaios de RC.



Figura 7 - Corpos de prova após a estabilização por solidificação

Os ensaios de capacidade de absorção de água (CAA) e umidificação/secagem (U/S) foram realizados no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos – LABGER, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UAEQ (UFMG).

O ensaio de capacidade de absorção de água (CAA) foi realizado conforme Norma ABNT NBR 9.778 (ABNT, 1987). Amostras íntegras de corpo de prova foram colocadas em um becker e condicionadas na estufa a 105 °C por 24 horas, esfriadas em dessecador e pesadas, obtendo-se a massa do corpo de prova seco em estufa (M_s). Em seguida, as amostras foram imersas em água deionizada à temperatura de 23 °C por 72 horas, sendo que, após os períodos de 24 e 48 horas as amostras foram retiradas da água, enxugadas com papel absorvente, pesadas e imersas na água. Cinco horas antes que se completasse o período de 72 horas de saturação em água, as amostras foram progressivamente levadas à ebulição na placa aquecedora.

Em seguida, deixou-se a água esfriar até a temperatura de 23 °C e as amostras foram novamente retiradas da água, enxugadas e pesadas, obtendo-se a massa da amostra saturada em água após imersão e fervura (M_{sat}). O resultado expresso em percentagem foi calculado pela expressão (18):

$$CAA(\%) = \left[\frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \right] \times 100 \quad (18)$$

O ensaio de umidificação/secagem foi realizado com base no procedimento recomendado pelo WTC (1991). Amostras íntegras ($P_{amost\ nat}$) dos corpos de prova foram submetidas a seis ciclos do seguinte procedimento: umidificação com água deionizada, na proporção de 2:1 em relação a massa da amostra natural; secagem em estufa a temperatura de 80 °C por 24 horas até total evaporação da água; esfriamento em dessecador e pesagem ($P_{amost\ ciclo\ i}$). Após cada ciclo foi calculada a perda de peso, pela expressão (19):

$$\%Perda\ de\ peso = \left[\frac{P_{amost\ nat} - P_{amost\ ciclo\ i}}{P_{amost\ nat}} \right] \times 100 \quad (19)$$

3.6.3 - Ensaios de Imobilização dos Contaminantes

Para a avaliação da imobilização dos contaminantes, foram empregados os ensaios de lixiviação e solubilização propostos respectivamente pelas normas ABNT NBR 10.005 (ABNT, 2004_b) e ABNT NBR 10.006 (ABNT, 2004_c).

Nos ensaios de lixiviação e solubilização, foram pesadas amostras representativas de 100 gramas do corpo de prova.

No ensaio de lixiviação, as amostras foram colocadas em frascos com tampas rosqueáveis, juntamente com 2000 mL de água destilada, ou seja, numa relação líquido – sólido (L/S) igual a 20:1, mais solução lixivante (ácido acético glacial e água destilada). Em seguida a solução foi submetida à agitação, em equipamento rotativo, com 30 rotações por minuto e tempo de contato com o meio lixivante igual a 18 ± 2 horas.

Em se tratando de resíduo sólido é mais conveniente expressar os resultados em mg.kg^{-1} . Por isso, utilizaremos a seguinte expressão:

$$\text{Concentração}(\text{mg.kg}^{-1}) = \text{Concentração}(\text{mg.L}^{-1}) \cdot \frac{\text{Volume do Lixiviado (L)}}{\text{Massa da Amostra (Kg)}} \quad (20)$$

A Figura 8 abaixo mostra a vista frontal do aparelho rotativo de frasco utilizado no experimento.



Figura 8 - Vista Frontal do Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação

Quanto ao ensaio de solubilização, ele se caracteriza por usar amostra triturada, numa relação L/S igual a 4:1 e repouso por sete dias a temperatura ambiente. No ensaio, amostras de 100 gramas de corpo de prova foram colocadas em frascos plásticos de 1000 mL. Em seguida foram adicionados 400 mL de água destilada. Os metais foram quantificados após sete dias de repouso, em temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Foi utilizada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) para determinar a concentração dos contaminantes.

Observações importantes:

1 - As concentrações do lixiviado e do solubilizado em mg.kg^{-1} foram obtidas após a determinação do contaminante em mg.L^{-1} e a sua relação com: a massa da amostra e o volume da solução lixivante usada no ensaio de lixiviação e solução solubilizante usada no ensaio de solubilização em kg.L^{-1} . A massa da amostra (m_{amostra}) será aquela do ensaio de lixiviação ou do ensaio de solubilização.

A análise de concentração de metais pesados no lixiviado e no solubilizado foi realizada no Laboratório do Fundo de Fomento à Mineração (FUNMINERAL) – GO.

3.6.4 - Cálculo da eficiência de Retenção dos Contaminantes

A eficiência de retenção dos contaminantes foi determinada em função da massa de concentração do resíduo (borra oleosa de petróleo) e aglomerante, conforme a expressão (21) que determina a eficiência de retenção em função das massas do aglomerante e da borra oleosa:

$$\text{Eficiência de retenção (\%)} = \left[1 - \left(1 + \frac{\text{borra}}{\text{Aglom}} \right) \times \frac{[y]\text{Tratado}}{[z]\text{Bruto}} \right] \times 100 \quad (21)$$

O uso da expressão (21) tem o objetivo de avaliar e comparar se as massas dos agentes influenciam na eficiência de retenção dos contaminantes (U.S EPA, 1986; BRITO, 2007). Onde:

Borra: Massa do resíduo (kg);

Aglom: Massa do aglomerante (kg);

[y]: Concentração do lixiviado/solubilizado tratado (mg.kg^{-1});

[z]: Concentração do lixiviado/solubilizado bruto (mg.kg^{-1}).

3.6.5 – Cálculo do Balanço de Massa dos Contaminantes

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

O balanço de massa foi calculado aplicando a expressão 22 para os tratamentos utilizados na E/S:

$$\text{Massa (Atenuada)} = \text{Massa (Aplicada)} - \text{Massa (Lixiviada)} \quad (22)$$

Onde:

Massa (atenuada): massa em gramas, retida pelo corpo de prova;

Massa (aplicada): massa em gramas, aplicada no corpo de prova;

Massa (lixiviada): massa em gramas não retida pelo corpo de prova.

3.6.6 - Aplicação do Protocolo de Avaliação

Os materiais foram avaliados utilizando-se o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S, que compreende três seções:

- i) Seção 1: Aspectos operacionais;
- ii) Seção 2: Critérios de avaliação (integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes) e;
- iii) Seção 3: Rotas de destinação.

A opção de usar este modelo de avaliação refere-se ao campo de aplicação do Protocolo que são resíduos perigosos, excetuando-se os radioativos, infectantes e explosivos e também por avaliar os materiais em função da legislação brasileira para resíduos sólidos.

O Protocolo, além de sugerir caminhos de destinação do material E/S em função da qualidade do tratamento, ele apresenta de forma clara e objetiva os procedimentos para condução e a avaliação da eficiência do tratamento e interpretação dos resultados.

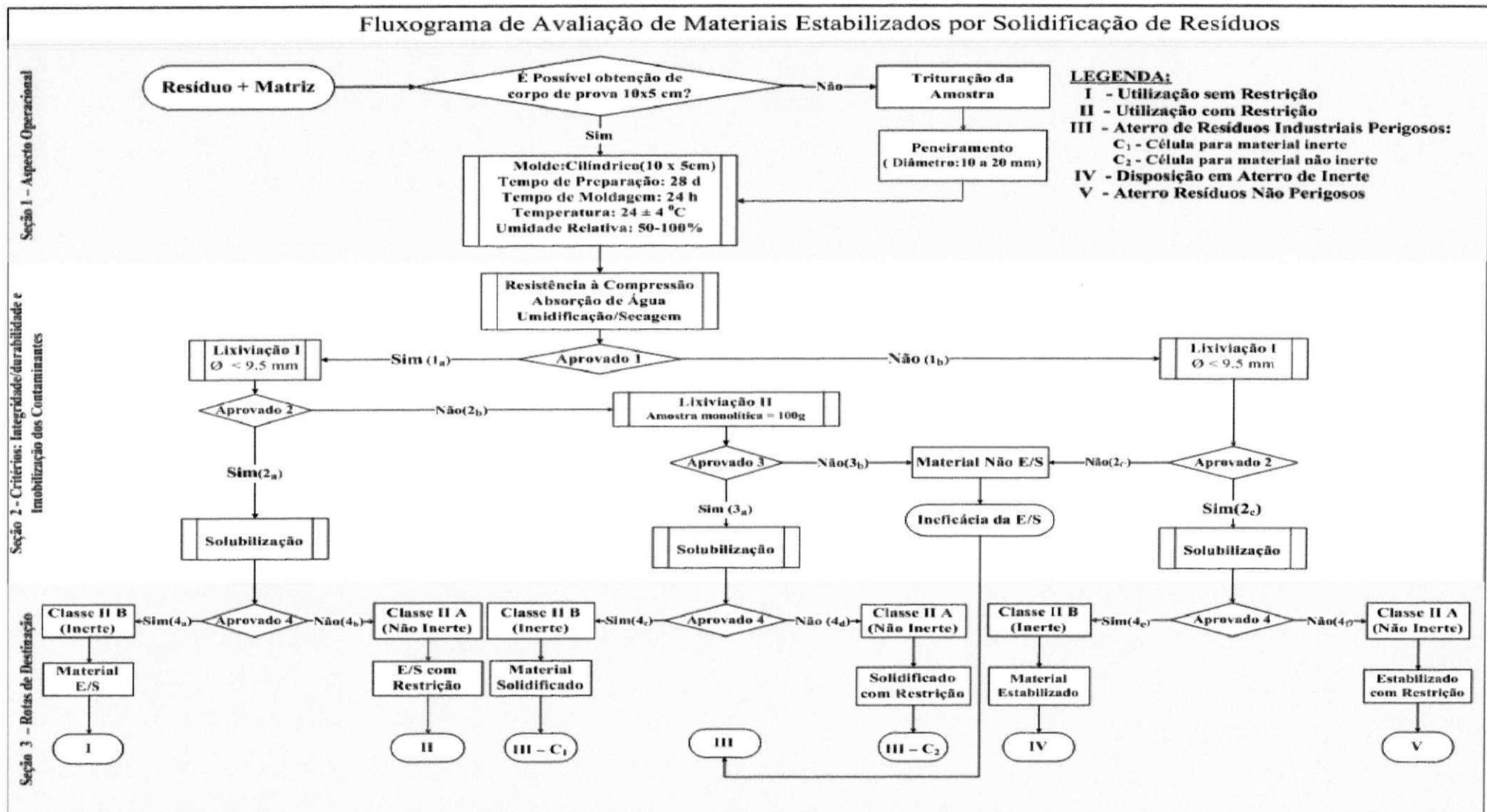


Figura 9 - Fluxograma do Protocolo de Avaliação de Materiais E/S.
 Fonte: BRITO, 2007

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos e suas respectivas discussões.

Apresenta-se a caracterização e classificação da borra oleosa, em seguida, são apresentadas: a análise estatística dos dados e o modelo obtido, a avaliação dos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, a determinação da eficiência de retenção e o balanço de massa dos contaminantes, além das rotas de destinação dos materiais estabilizados por solidificação.

4.1 – Classificação e Caracterização

A borra oleosa foi caracterizada através da umidade, sólidos totais, sólidos voláteis sólidos fixos e pH.

A borra oleosa do petróleo foi classificada conforme procedimentos descritos na norma de lixiviação (ABNT NBR 10.005, 2004_b) por meio das seguintes determinações:

- i) Análise da concentração de metais pesados presentes no Lixiviado do resíduo da borra por espectrometria de absorção atômica (AAS);

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos para a borra oleosa do petróleo através da análise de concentração de metais presentes no lixiviado do resíduo da borra por espectrometria de absorção atômica (AAS).

Tabela 8 - Resultado do ensaio de lixiviação para a borra oleosa do petróleo

Metal	Volume na lixiviação(L)	Massa da amostra (kg)	Valor mg.L ⁻¹	Valor mg.kg ⁻¹	LMP mg.L ⁻¹	LMP mg.kg
Bário	2	0,1	23,0	460	70,0	1400,0
Cromo	2	0,1	< 0,10	< 2,0	5,0	100,0
Níquel	2	0,1	0,13	2,6	0,02	0,4
Zinco	2	0,1	< 0,10	< 2,0	5,0	100,0
Ferro	2	0,1	0,15	3,0	0,3	6,0
Cobalto	2	0,1	<0,10	<2,0	-	-
Cádmio	2	0,1	<0,05	<1,0	0,5	10,0
Chumbo	2	0,1	< 0,10	< 2,0	1,0	20,0
Cobre	2	0,1	< 0,10	< 2,0	2,0	40,0

LMP: Limite máximo permissível para lixiviação.

Os resultados da Tabela 8 estão apresentados em mg.L⁻¹ conforme norma de classificação de resíduos (NBR ABNT 2004a) e em mg.kg⁻¹ conforme o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S (Brito, 2007). Os resultados em mg.kg⁻¹ foram obtidos de acordo com a expressão (19). Para a LMP de níquel (0,4 mg.kg⁻¹), a borra apresentou 2,6 mg.kg⁻¹. Este valor está acima dos Limites Máximos Permissíveis (LMP), logo esse resíduo foi classificado como Classe I (perigoso).

Neste sentido a borra, possui propriedades de toxicidade, o que representa riscos para a saúde pública ou ameaça para o meio ambiente, se for descartado sem tratamento. A partir destes valores, pode-se aplicar o tratamento de E/S, visando torná-lo Classe IIA ou IIB.

Na Tabela 9 estão apresentadas as características da borra oleosa do petróleo. O teor de umidade expressa a quantidade de água contida no resíduo, A determinação dos sólidos totais, voláteis e fixos que permite verificar o teor de matéria orgânica e o pH que é usado para expressar o grau de acidez ou basicidade da borra.

Tabela 9 – Resultado da caracterização da borra oleosa do petróleo

Parâmetros	Borra	Valor (%) OLIVEIRA, 2003
Umidade (%)	47,9	43,33
Sólidos Totais (%)	52,1	61,28
Sólidos Voláteis (%)	34,6	36,32
Sólidos Fixos (%)	65,5	63,32
pH	5,6	7,65
Óleos e Graxas (%)	68,7	15-47

Analisando os dados da Tabela 9, constata-se que a borra continha 47,9% de umidade e apresentava característica ácida, com pH em torno de 5,6. Os resultados de pH indicam que o resíduo analisado não apresenta características reativas, pois segundo a NBR 10.004, resíduos com pH menor que 2 e maior que 12 são considerados reativos. O teor de sólidos voláteis (34,55%) 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 (65,45%) sugere a presença de materiais inertes, como areia e frações de argila, comuns neste tipo de resíduo (OLIVEIRA, 2003)

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

Segundo a Diretriz 1311 – “Destinação de Resíduos” da Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente (FEEMA – RJ), resíduos com percentual acima de 10% de óleos e graxas deverão ter o mesmo tratamento dado aos resíduos industriais perigosos (Classe I). No presente trabalho, o uso da E/S foi usado para tratar a borra oleosa.

4.2 – Avaliação do Material E/S

Após a classificação da borra oleosa como Classe I (perigosa), foi realizado o tratamento usando a tecnologia de Estabilização por Solidificação. O aglomerante usado foi cimento Portland, do tipo CPH – F32.

4.2.1 - Sólidos e frações nos Tratamentos

Na Tabela 10 estão os valores de percentual de umidade, sólidos totais, sólidos voláteis e fixos para todos os tratamentos, em função dos fatores percentagem de borra e tempo de cura.

Tabela 10 - Percentuais de umidade, sólidos totais, fixos e voláteis

Tratamento	Umidade (%)	%ST	%STV	%STF
T01 _{t=7dias e 10%RS}	13,33	86,67	5,12	94,88
T02 _{t=7dias e 20%RS}	15,34	84,60	7,71	92,29
T03 _{t=28dias e 10%RS}	13,56	86,44	9,08	90,91
T04 _{t=28dias e 20%RS}	14,20	85,81	8,74	91,26
T05 _{t=14dias e 15%RS}	13,03	86,97	8,31	90,57
T06 _{t=14dias e 15%RS}	12,13	87,87	7,83	92,17
T07 _{t=14dias e 15%RS}	11,99	88,01	7,70	92,10

ST: Sólidos totais; STV: Sólidos totais voláteis; STF: Sólidos totais fixos.

O teor de STV e STF é em função do teor de ST, ou seja, do total de sólidos encontra-se uma percentagem de sólidos totais voláteis e outra de sólidos totais fixos.

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

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

4.2.2 – Ensaios de Integridade e Durabilidade

Os ensaios de resistência à compressão (RC), capacidade de absorção de água (CAA) e umidificação e secagem (U/S) foram utilizados para avaliar a integridade e durabilidade dos materiais estabilizados e solidificados. A Tabela 11 a classificação do material avaliado e sua possível destinação de acordo com o fluxograma de avaliação de materiais estabilizados por solidificação de resíduos apresentada na Figura 9:

Tabela 11 - Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis

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

LEGENDA: (I) Utilização sem restrição, (II) Utilização com restrição, (III) Aterro de resíduos industriais perigosos, (IV) disposição em aterro de materiais inertes e (V) Aterro de resíduos não perigosos (aterro sanitário urbano). Fonte: BRITO (2007)

4.2.2.1 – Resistência à Compressão

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão nos corpos de prova submetidos aos tratamentos. Para todos os tratamentos, os resultados foram acima do limite mínimo permissível (1MPa), indicando a boa resistência do material. A referência maior que 1MPa foi sugerida por Brito (2007) no “Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos” e é o mesmo valor adotado na Holanda e na França para materiais E/S.

Tabela 12 - Resultados do ensaio de Resistência à compressão

Tratamento	% RS	Tempo de cura (dias)	Carga de ruptura (kgf.cm ⁻²)	RC (MPa)
T01 _{t=7dias e 10%RS}	10	7	1350	14,7
T02 _{t=7dias e 20%RS}	20	7	1890	20,7
T03 _{t=28dias e 10%RS}	10	28	1650	18,0
T04 _{t=28dias e 20%RS}	20	28	1850	20,2
T05 _{t=14dias e 15%RS}	15	14	1570	17,1
T06 _{t=14dias e 15%RS}	15	14	2280	24,9
T07 _{t=14dias e 15%RS}	15	14	1940	21,2

LEGENDA: RS: Resíduo sólido; RC: Resistência à compressão.

A partir dos dados da Tabela 12 foi realizada a análise de variância. Na Tabela 13 está apresentada a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de RC, usada para determinar ao nível de 5% de significância se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para RC

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	18,2250	9,112	0,626
Percentagem	1	16,4025	16,402	0,408
Tempo	1	1,8225	1,822	0,762
Interação % x T	1	3,4225	3,610	0,674
Curvatura	1	11,9630	12,190	0,465
Erro residual	2	30,4467	15,223	
Total	6	64,0571		
$R^2 = 0,2845$	$R^2_{\max} = 0,5247$	$R = 0,53$		

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,626 que é maior ou igual do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias não são diferentes entre si. Os fatores Percentagem de borra e Tempo de cura não influenciaram na variável resposta (RC).

Segundo a Tabela 13, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 28,45%, o que significa dizer que apenas 28,45% dos dados poderiam ser explicados. A percentagem máxima explicável (R^2_{\max}) de um provável modelo foi de 23,8%. Os 47,53% são erros atribuídos ao acaso, à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, maior que 0,05 (0,674), a interação entre os fatores também não influenciou resistência à compressão.

O Gráfico 1 mostra a não significância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, no qual nem o fator percentagem nem o fator tempo de cura foram significantes.

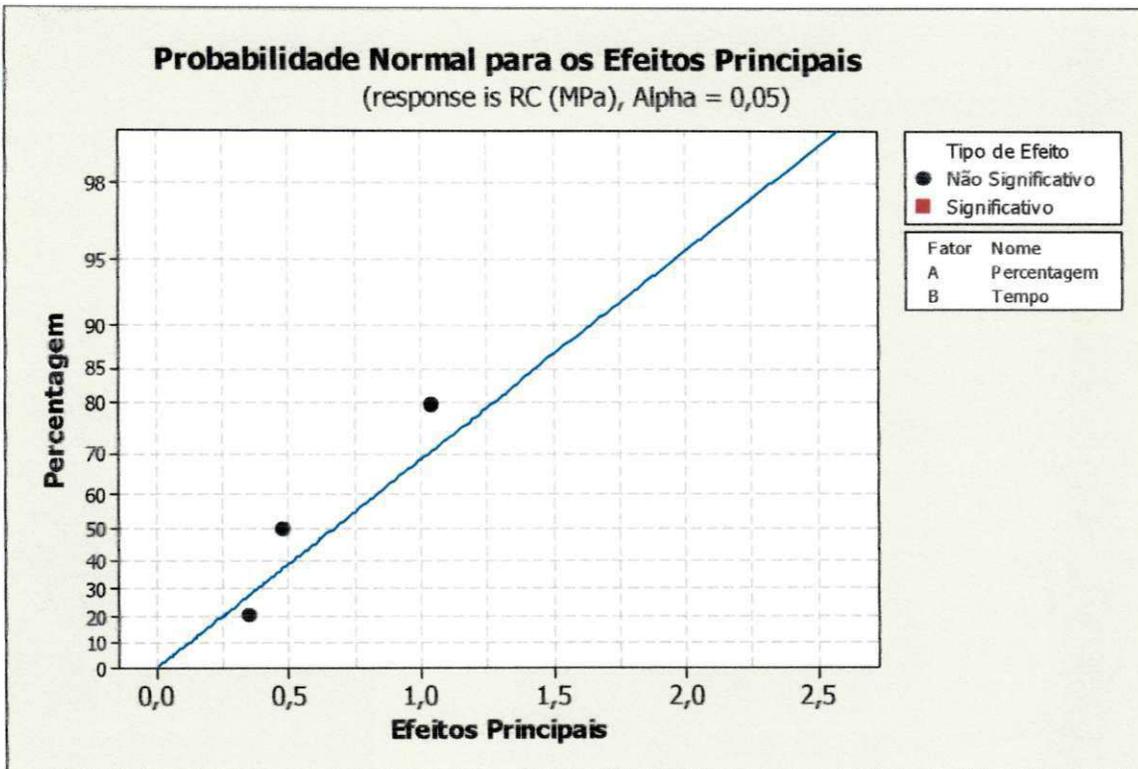


Gráfico 1: Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para RC

A partir do Gráfico 1 e da ANOVA, pode-se concluir que a RC não influenciou nos resultados e não se pode apresentar modelo para os resultados.

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

Prim (2004) obteve, para maiores percentuais de lodo (40%), 0,96; 3,0 e 14,67MPa para 7, 14 e 28 dias de cura, respectivamente. Enquanto que para 0% de lodo, os resultados obtidos foram 44,57; 44,27 e 48,14 MPa para 7, 14 e 28 dias respectivamente, indicando que a quantidade de resíduo influenciou na RC.

Brito (2007) considera que um material está estabilizado por solidificação quando ocorre uma redução da periculosidade, mobilidade e solubilidade dos seus contaminantes e há uma garantia de sua resistência à compressão e às variações de temperatura, obtendo-se melhoria da sua integridade/durabilidade. Para o mesmo autor, o material E/S apresentando valores superiores a 1 MPa poderá ter diversas utilizações, como materiais de base e cobertura em obras de pavimentação e como material de construção civil, como confecção de tijolos, blocos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural e ainda poderá ser disposto em aterro sanitário.

4.2.2.2 - Capacidade de Absorção de Água

Segundo Brito (2007), a absorção de água é inversamente proporcional à RC, ou seja, quanto maior a capacidade do corpo absorver água, menor será a resistência do corpo de prova em suportar carga, rompendo-se mais facilmente e, conseqüentemente, aumentando a lixiviação.

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos no ensaio de CAA.

Tabela 14- Resultados do ensaio de CAA

Tratamento	CAA (%)	LMP	Parecer
T01 _{t=7dias e 10%RS}	16,73	≤ 40%	A
T02 _{t=7dias e 20%RS}	18,19	≤ 40%	A
T03 _{t=28dias e 10%RS}	19,50	≤ 40%	A
T04 _{t=28dias e 20%RS}	19,82	≤ 40%	A
T05 _{t=14dias e 15%RS}	18,21	≤ 40%	A
T06 _{t=14dias e 15%RS}	18,23	≤ 40%	A
T07 _{t=14dias e 15%RS}	19,24	≤ 40%	A

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

A partir dos dados da Tabela 14 foi realizada a ANOVA que está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) para CAA

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	5,63210	2,8160	0,110
Porcentagem	1	0,79210	0,7921	0,270
Tempo	1	4,8400	4,8400	0,065
Interação AB	1	0,32490	0,3249	0,435
Curvatura	1	0,0000	0,0000	*
Erro residual	2	0,69380	0,3469	
Total	6	6,65080		
R²=0,8468		R²max= 0,8957	R=0,92	

LEGENDA: * Valor muito grande

A ANOVA apresentou o valor de P para os efeitos principais igual a 0,110 que é maior do que o nível de significância adotado (0,10) para os dois fatores. Pode-se afirmar, então, com 90 % de confiança, a priori, que as médias não são diferentes entre si. O

mesmo pode ser observado para a interação entre os fatores, onde o valor de P foi igual a 0,435. O Gráfico 2 mostra que o fato tempo influenciou na CAA.

Segundo a Tabela 15, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 84,68%, o que significa dizer que 84,68% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável (R^2_{max}) foi de 89,57%. Os 4,89% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos à aleatoriedade do experimento.

O Gráfico 2 mostra a significância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, no qual o fator tempo de cura foi significativo.

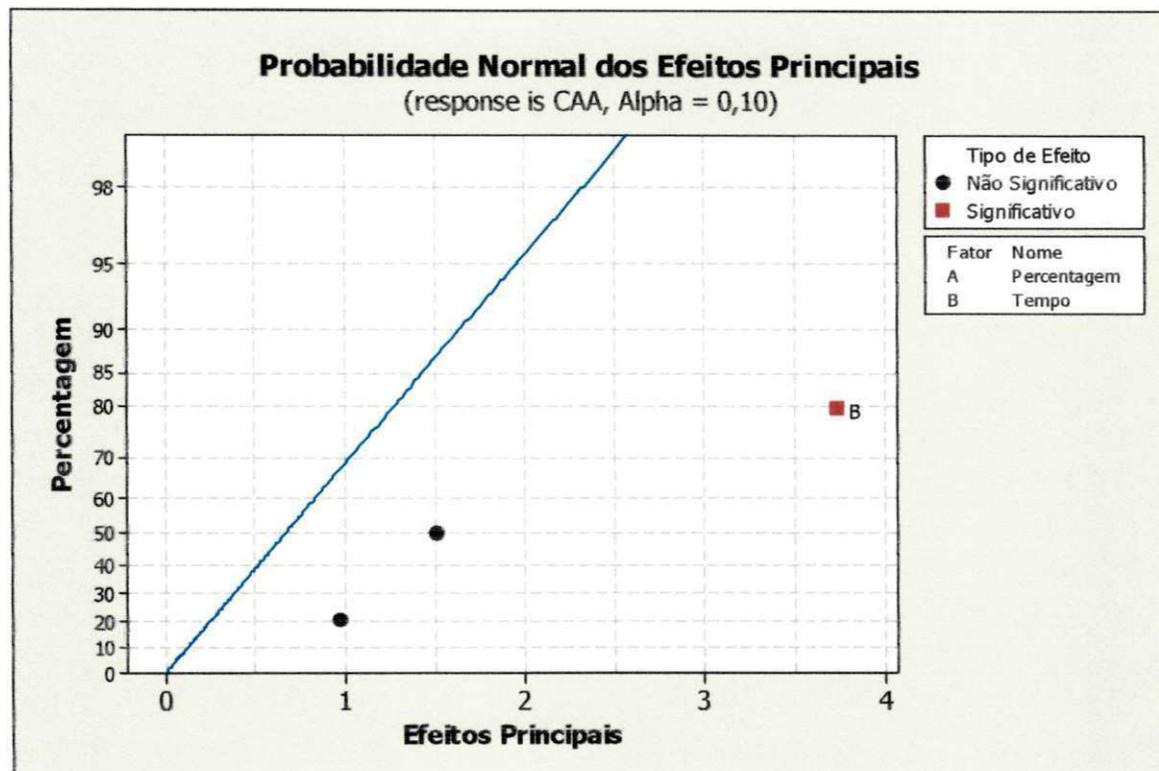


Gráfico 2 - Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para CAA

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

$$\hat{Y} (\%) = 18,56 + 1,100t \quad (23)$$

Na expressão 23 apenas o tempo influenciou na capacidade de absorção de água. Substituindo no fator tempo (t) o valor codificado +1 a capacidade de absorção de água foi igual a 19,66%. Este valor é bem próximo dos valores encontrados experimentalmente (19,50 e 19,82%).

Conforme a Tabela 14, o limite permissível é $\leq 40\%$ (ABNT NBR 9778, 1987_b). Assim os valores obtidos em todos os tratamentos estão dentro do limite e, portanto, aprovados.

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

4.2.2.3 - Umidificação/Secagem

Na Tabela 16 estão os resultados da U/S para os tratamentos e o limite máximo permissível a ser comparado.

Tabela 16 - Resultados do ensaio de U/S

Tratamento	U/S (%)	LMP	Parecer
T01 _{t=7dias e 10%RS}	12,82	$\leq 15\%$	A
T02 _{t=7dias e 20%RS}	14,27	$\leq 15\%$	A
T03 _{t=28dias e 10%RS}	12,33	$\leq 15\%$	A
T04 _{t=28dias e 20%RS}	12,33	$\leq 15\%$	A
T05 _{t=14dias e 15%RS}	11,96	$\leq 15\%$	A
T06 _{t=14dias e 15%RS}	11,68	$\leq 15\%$	A
T07 _{t=14dias e 15%RS}	11,75	$\leq 15\%$	A

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

Na Tabela 17 está apresentada a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de U/S.

Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) para U/S

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	2,00185	1,00092	0,021
Percentagem	1	0,52562	0,52562	0,038
Tempo	1	1,47622	1,47622	0,014
Interação AB	1	0,52562	0,52562	0,038
Curvatura	1	2,23114	2,23114	0,009
Erro residual	2	0,04247	0,2123	
Total	6	4,80109		
R²=0,4170	R²max=0,9912	R=0,65		

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,021 que é menor ou igual do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, os fatores percentagem de borra e tempo de cura influenciaram na variável resposta (U/S).

Segundo a Tabela 17 o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,4170, o que significa dizer que 41,70% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável (R^2_{max}) foi de 99,12%. Os 57,82% restantes não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, igual a 0,038, a interação também influencia na variável resposta, pois se o valor de $P < 0,05$, as médias da interação são diferentes, ou seja, há efeito da interação. A curvatura mostrou-se significativa, observa-se que o valor de P é menor que 0,05 (0,009). Como há curvatura, o modelo quadrático pode ser testado para representar os dados.

O Gráfico 3 mostra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, em que o fator tempo de cura e percentagem de borra foram significativos.

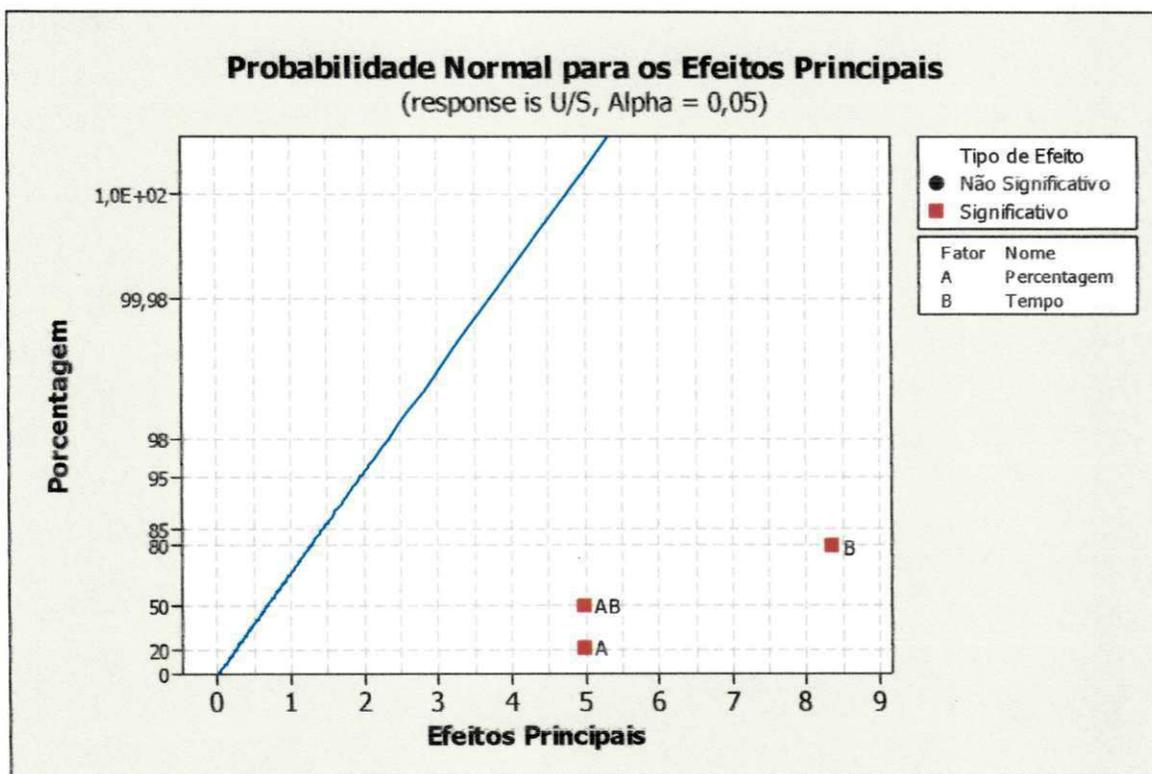


Gráfico 3: Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para U/S

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

$$\hat{Y}(\%) = 12,938 + 0,362\% - 0,607t - 0,362\%xt - 1,141CtPt^2$$

Na expressão 24 o tempo, a percentagem e a interação entre eles influenciaram na umidificação/secagem. Substituindo o fator tempo (t) pelo valor codificado (+1), o fator percentagem (%) pelo valor codificado (+), e o ponto central (ptct) pelo valor codificado (0) estima-se uma umidificação/secagem igual a 19,31 %.

Os dados mostraram que o tempo, a percentagem e a interação entre eles influenciaram na umidificação/secagem dos materiais estabilizados por solidificação.

Após 6 ciclos alternando umidificação dos corpos de prova e sucessiva secagem, os percentuais de perda de massa para cada tratamento estão apresentados na Tabela 16. Todos os tratamentos foram aprovados por estar dentro do LMP, inferior a 15%.

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

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

4.2.3 - Imobilização dos Contaminantes

4.2.3.1 - Óleos e Graxas em Base Seca

A Tabela 18 mostra os percentuais de óleos e graxas obtidos para cada tratamento e o percentual de redução de cada um em relação ao valor da borra bruta que foi igual a 68,7%.

Tabela 18 - Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (Base Seca)

Tratamento	Óleos e Graxas (%)	%Redução
T01 _{t=7dias e 10%RS}	14,66	78,66
T02 _{t=7dias e 20%RS}	4,60	93,30
T03 _{t=28dias e 10%RS}	4,06	94,08
T04 _{t=28dias e 20%RS}	10,12	85,30
T05 _{t=14dias e 15%RS}	16,43	76,08
T06 _{t=14dias e 15%RS}	11,79	82,84
T07 _{t=14dias e 15%RS}	13,92	79,74

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

Segundo análise realizada, o teor de óleos e graxas na borra bruta foi igual a 68,69%, índice alto que aponta a borra como contaminante em potencial. Oliveira (2003) ressalta que a análise de óleos e graxas indica um potencial de risco ambiental, uma vez que muitas substâncias consideradas perigosas podem estar dissolvidas na fração oleosa do resíduo e que a redução no teor de óleos e graxas está diretamente relacionada com o aumento do percentual em massa dos agentes solidificantes.

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

Neste trabalho, os tratamentos T02 e T03 se apresentaram abaixo do LMP para o Estado do Rio de Janeiro. Os resultados mostram que apesar da percentagem de redução ter sido favorável para esses tratamentos, os demais tratamentos apresentaram percentuais acima de 10%, que nos sugere avaliar a redução do teor de óleos e graxas a partir do limite máximo permissível de acordo com a CONAMA 20/86.

4.2.3.2 - Óleos e Graxas a partir do extrato lixiviado

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

A Tabela 19 apresenta os valores do teor de óleos e graxas do material tratado, a partir do extrato lixiviado expressos em mg.L^{-1} obtidos a partir da expressão 13.

Tabela 19 - Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (extrato lixiviado)

Tratamento	Óleos e Graxas (mg/L)	LMP ^(*)
T01 _{t=7dias e 10%RS}	4,6	20 mg.L^{-1}
T02 _{t=7dias e 20%RS}	3,9	20 mg.L^{-1}
T03 _{t=28dias e 10%RS}	5,5	20 mg.L^{-1}
T04 _{t=28dias e 20%RS}	17,0	20 mg.L^{-1}
T05 _{t=14dias e 15%RS}	6,0	20 mg.L^{-1}
T06 _{t=14dias e 15%RS}	5,8	20 mg.L^{-1}
T07 _{t=14dias e 15%RS}	5,2	20 mg.L^{-1}

(*) LMP (Limite Máximo Permissível) – Resolução nº 20 CONAMA, 1986.

Os dados da Tabela 19 mostram que, de acordo com a Resolução do CONAMA, a E/S mostrou-se viável do ponto de vista técnico, como forma de tratamento da borra oleosa, pois, todos os tratamentos mostraram-se abaixo do LMP. Neste sentido, o material deixou de ser perigoso, tornando-se um material não perigoso.

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

A Tabela 20 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de Óleos e Graxas (Extrato lixiviado) ao nível de 5% de significância usada para verificar se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA) para Óleos e Graxas (Extrato lixiviado)

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	78,160	39,0800	0,004
Percentagem	1	29,160	29,160	0,006
Tempo	1	49,000	49,000	0,004
Interação AB	1	37,210	37,210	0,005
Curvatura	1	7,440	7,4405	0,023
Erro residual	2	0,347	0,1733	
Total	6	123,157		

R²=0,6346	R²max=0,9972	R=0,80
-----------------------------	--------------------------------	---------------

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,004 que é menor ou igual ao nível de significância adotado para óleo e graxas (10%). Pode-se afirmar, então, com 90% de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas (H_0) e os fatores percentagem de borra e tempo de cura influenciaram na variável resposta (O& G).

Segundo a Tabela 20, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,6346, o que significa dizer que 63,46% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável (R^2_{max}) foi de 99,72%. Os 36,26% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso, à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, menor que 0,10 (0,005), a interação entre os fatores influencia na variável resposta. Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de P é menor que 0,10. Então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

O Gráfico 4 mostra a significância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, em que todos os fatores, bem como a interação entre eles foram significantes.

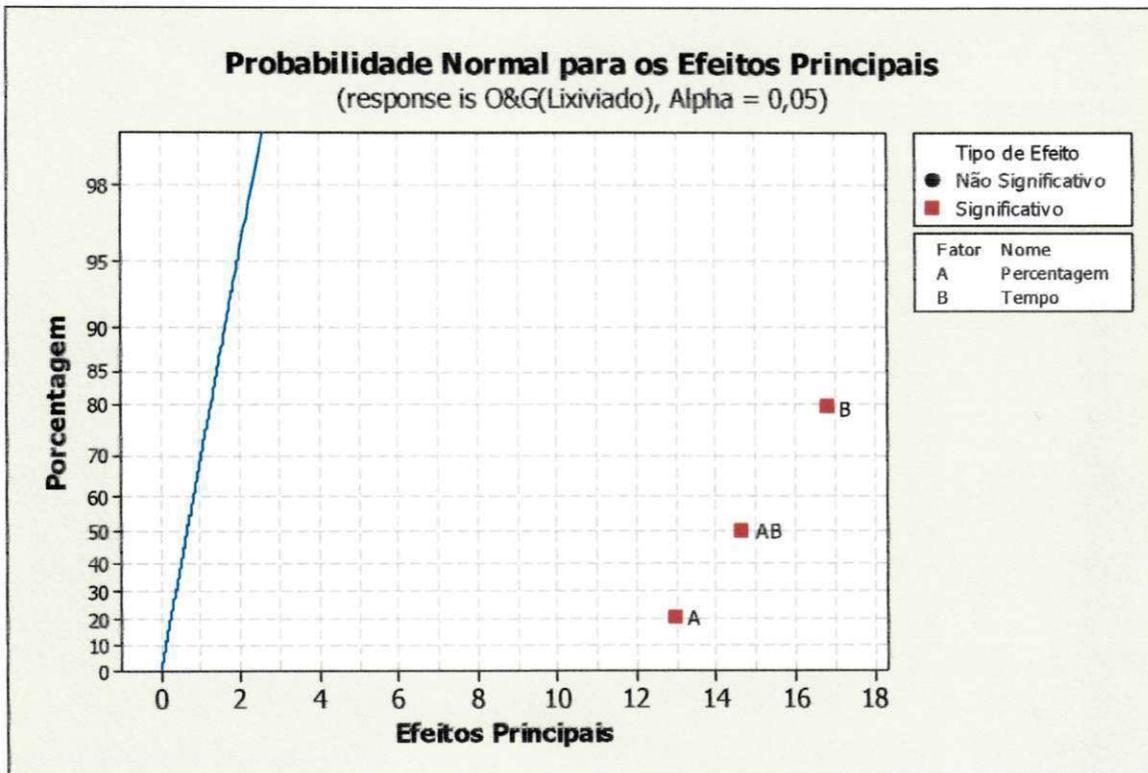


Gráfico 4- Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para O&G

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

$$\hat{Y}(\text{mg.L}^{-1}) = 7,75 + 2,7\% + 3,5t + 3,05\%xt - 2,083 \text{ CtPt}^2 \quad (25)$$

Na expressão 25 o tempo, a percentagem de resíduos e a interação entre eles influenciaram na concentração de óleos e graxas. Os dados mostraram que a percentagem de borra e o tempo influenciaram na concentração de O&G (mg.L^{-1}) dos materiais E/S e que o quadrático pode estimar a concentração de óleos e graxas. Substituindo os valores codificados (+1) para o tempo e a percentagem e (0) para o ponto central, o valor estimado é 17 mg/L. Este valor é praticamente igual a percentagem de 20% de RS (+1) e o tempo de 28 dias (+1).

A atenuação de óleos e graxas pode ter ocorrido devido a quando compostos orgânicos são misturados a matriz de cimento (por exemplo fenóis), os mesmos:

- a) Afetam a cinética de hidratação do cimento retardando as reações formando um filme que protege a massa de cimento;
- b) Formam também, o hidróxido de cálcio (RHO et al., 2001);

- c) Aceleram as reações de modificação do silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino e de estequiometria variável (LANGE et al., 1998; SPENCE e SHI, 2005) e
- d) Retardam o tempo de cura fazendo com que os compostos orgânicos escapem na forma de vapor para a atmosfera (MALONE, 1980).

Os resultados indicam que a percentagem de borra é uma variável muito importante a considerar quando aplica-se a E/S de borra oleosa com o cimento. O objetivo da E/S no processo de tratamento de resíduos é a redução a mobilidade dos contaminantes (óleo e graxas) formando um sólido granulado com o contaminante na matriz. O silicato bicálcico e tricálcio são os principais compostos cristalinos formados após a E/S.

4.2.3.3 - Óleos e Graxas a partir do extrato solubilizado

A Tabela 21 apresenta os valores do teor de óleos e graxas do material tratado, a partir do extrato solubilizado expressos em mg.L^{-1} obtidos a partir da expressão 13.

Tabela 21 - Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (extrato solubilizado)

Tratamento	Óleos e Graxas (mg.L^{-1})
T01 _{t=7dias e 10%RS}	2,05
T02 _{t=7dias e 20%RS}	1,7
T03 _{t=28dias e 10%RS}	2,5
T04 _{t=28dias e 20%RS}	7,25
T05 _{t=14dias e 15%RS}	2,33
T06 _{t=14dias e 15%RS}	2,23
T07 _{t=14dias e 15%RS}	1,93

(*) LMP (Limite Máximo Permissível) – 20 mg.L^{-1} Resolução nº 20 CONAMA, 1986.

Os dados da Tabela 21 mostram que, de acordo com a Resolução do CONAMA, a E/S também se mostrou viável do ponto de vista técnico, uma vez que no extrato solubilizado os tratamentos mostraram-se abaixo do LMP. Neste sentido, o material pode ser classificado com uma classe IIB.

A Tabela 21 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de Óleos e Graxas (Extrato solubilizado) ao nível de 5% de significância usada para verificar se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA) para Óleos e Graxas (Extrato Solubilizado)

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	13,84	6,92	0,006
Percentagem	1	4,8400	4,8400	0,009
Tempo	1	9,000	9,0000	0,005
Interação AB	1	6,5025	6,5025	0,007
Curvatura	1	2,5168	2,5168	0,017
Erro residual	2	0,0867	0,04333	
Total	6	22,9460		

R²=0,6032	R²max=0,9962	R=0,78
-----------------------------	--------------------------------	---------------

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,006 que é menor ou igual ao nível de significância adotado para óleo e graxas (5%). Pode-se afirmar, então, com 95% de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas (H_0) e os fatores percentagem de borra e tempo de cura influenciaram na variável resposta (O& G).

Segundo a Tabela 21 o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,6032 o que significa dizer que 60,32% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável (R^2 max) foi de 99,62%. Os 39,3% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso, à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, menor que 0,05 (0,007), a interação entre os fatores influencia na variável resposta. Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de P é menor que 0,05. Então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

O Gráfico 5 mostra a significância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, em que todos os fatores, bem como a interação entre eles foram significantes.

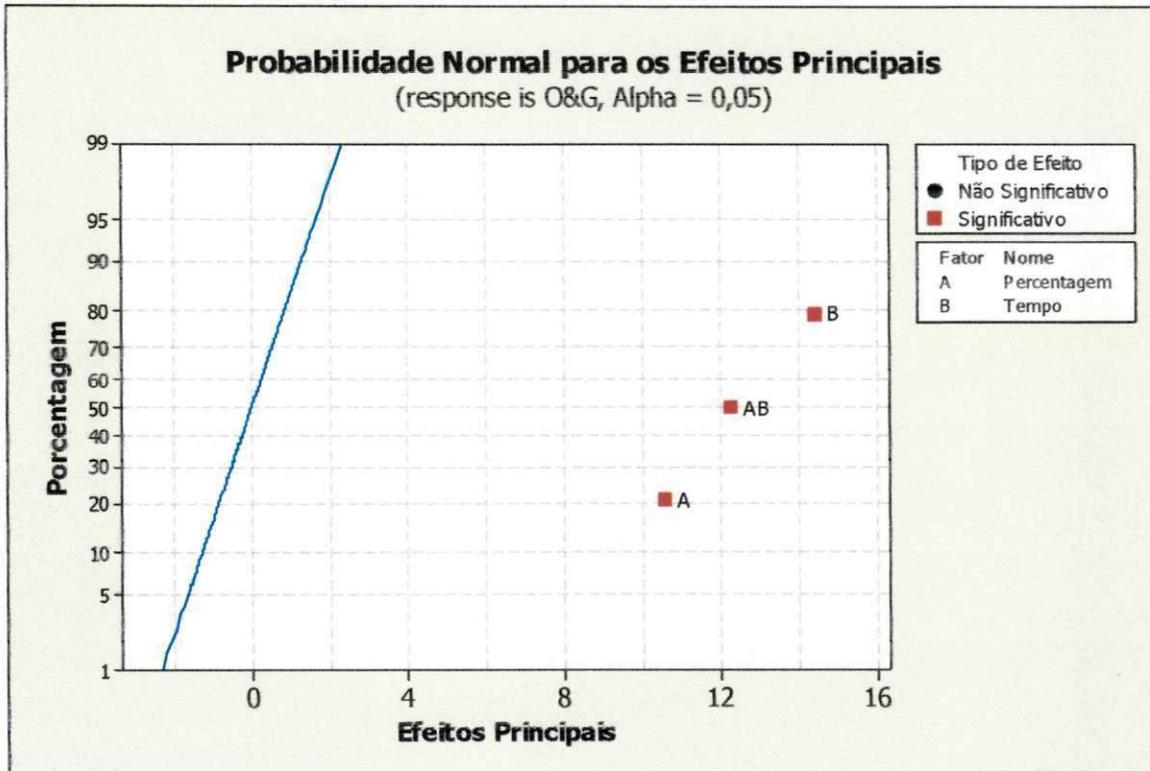


Gráfico 5- Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para OeG

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

$$\hat{Y}(\text{mg.L}^{-1}) = 3,375 + 1,1\% + 1,5t + 1,275 \%*t - 1,212 \text{ CtPt}^2 \quad (26)$$

Na expressão 26 o tempo de cura, a porcentagem e a interação entre eles de influenciaram na concentração de óleos e graxas. Substituindo os fatores por valores codificados (+1), o valor estimado é igual a 7,25 mg/L. Este valor é praticamente igual a porcentagem de 20% de resíduo (+1) e o tempo de 28 dias (+1).

4.2.4- Avaliação da Eficiência de Retenção de Óleos e Graxas na Borra Oleosa

A Tabela 23 mostra a eficiência de retenção de óleos e graxas na borra oleosa e as composições das massas de resíduo e aglomerante (cimento Portland), além da concentração do lixiviado do material bruto e tratado por E/S. A eficiência foi calculada a partir da expressão 21.

Ressalta-se que essa expressão considera as massas do RS e do aglomerante, a concentração do resíduo bruto e a concentração do tratamento a ser avaliado. É

importante, pois avalia a retenção do contaminante em função das massas e concentrações dos tratamentos. É um indicativo de que houve tratamento e não a diluição do RS na massa aglomerante (BRITO, 2007).

Tabela 23 - Eficiência de retenção para Óleos e Graxas

Tratamentos	Borra (g)	Aglomerante (g)	OeG(mg.Kg ⁻¹)	OeG(mg.Kg ⁻¹)	[X]Eficiência
			Borra Bruta	(Lixiviada)	(%)
T01 _{t=7dias e 10%RS}	30,0	300	382,4	13,67	95,28
T02 _{t=7dias e 20%RS}	60,0	300	382,4	5,67	95,73
T03 _{t=28dias e 10%RS}	30,0	300	382,4	16,67	94,25
T04 _{t=28dias e 20%RS}	60,0	300	382,4	24,17	81,80
T05 _{t=14dias e 15%RS}	45,0	300	382,4	10,36	94,39
T06 _{t=14dias e 15%RS}	45,0	300	382,4	9,91	94,63
T07 _{t=14dias e 15%RS}	45,0	300	382,4	8,57	95,36

Observa-se uma diminuição significativa na lixiviação de Óleos e Graxas após a E/S, acima de 80%, comparando-se com a borra bruta, sem tratamento (382,40 mg.Kg⁻¹).

O tratamento T02 obteve o maior percentual de eficiência de retenção (95,73%). O Tratamento T07 também obteve um percentual significativo de retenção (95,36%). Nesses dois tratamentos, T02 e T07, foram utilizados os menores percentuais de borra oleosa na confecção dos corpos de prova. Essa observação é importante para que se chegue a uma proporção ideal na mistura entre resíduo e aglomerante nos materiais E/S encaminhados às diferentes rotas de destinação final.

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

A Tabela 24 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à eficiência de retenção de O&G ao nível de 5% de significância usada para verificar se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

Tabela 24 – Análise de variância (ANOVA) para a Eficiência de Retenção de O&G

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	45,9752	45,9752	0,006
Percentagem	1	36,00	36,00	0,008
Tempo	1	55,9504	55,9504	0,005
Interação AB	1	41,603	41,6025	0,007
Curvatura	1	15,549	15,5488	0,007
Erro residual	2	0,552	0,2762	0,017
Total	6	149,654		

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,006 que é menor que ou igual ao nível de significância adotado para a eficiência de retenção de O&G (5%). Pode-se afirmar então, com 95% de confiança, que as médias são diferentes entre si.

O

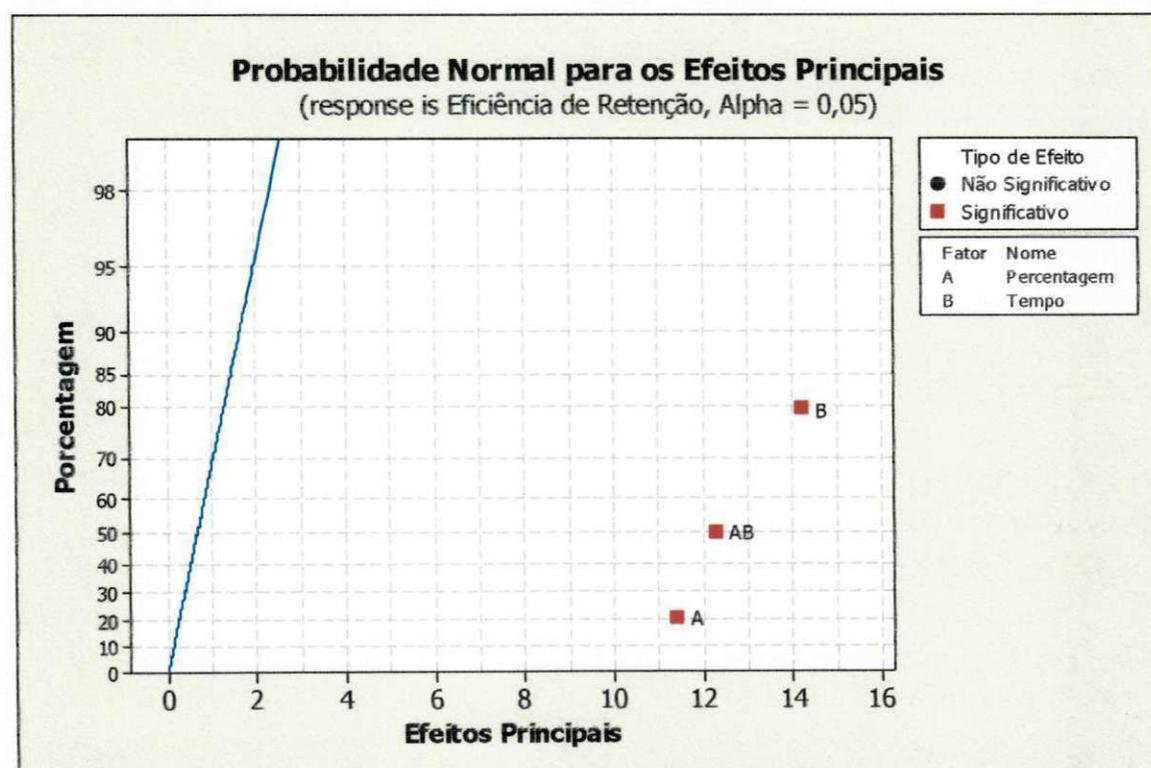


Gráfico 6 mostra a significância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, em que todos os fatores

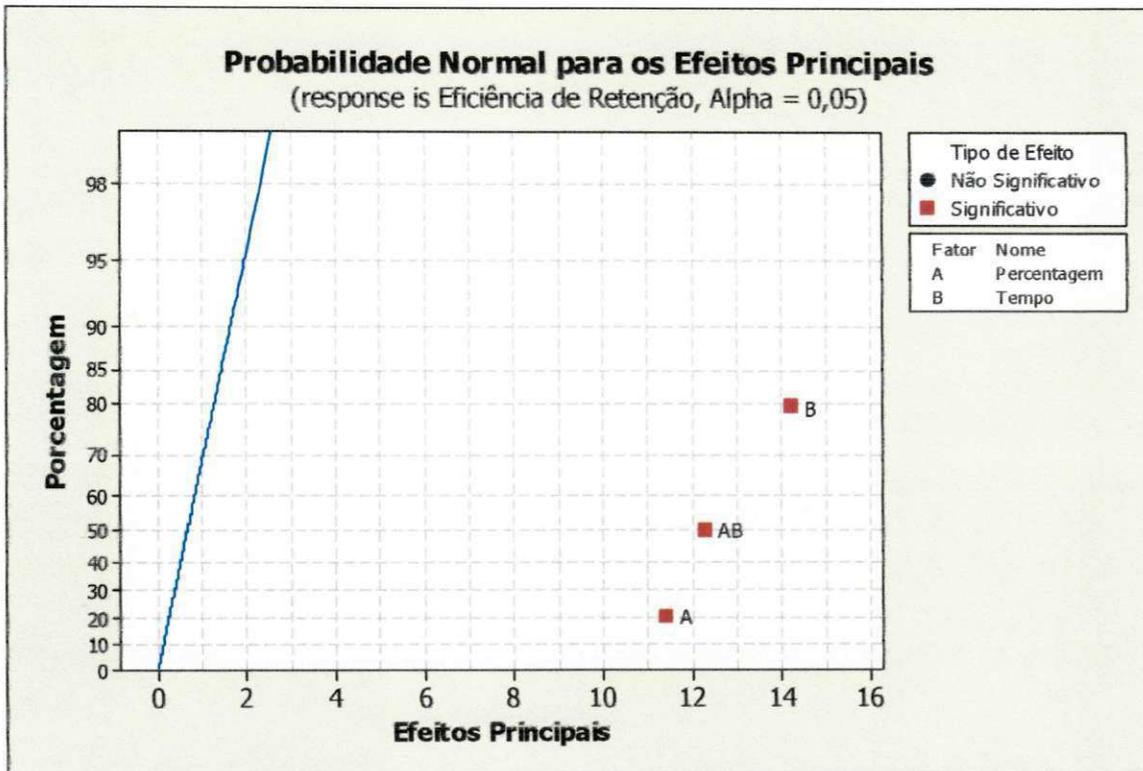


Gráfico 6 – Gráfico da Probabilidade Normal da Eficiência de Retenção de O&G

4.2.5 - Balanço de Massa dos Contaminantes

O balanço de massa foi aplicado a todos os tratamentos. De acordo com Leite (1997) e Brito (1999), conhecendo-se a massa aplicada e a massa atenuada, determina-se a massa lixiviada. Para o cálculo do balanço de massa de Óleos e Graxas, utilizou-se a expressão 22.

Os valores das massas aplicadas, atenuadas e lixiviadas nos tratamentos estão apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25 - Balanço de massa para os tratamentos

Tratamento	M_a (g)	M_l (g)	M_{at} (g)
T01 _{t=7dias e 10%RS}	12,6192	0,526	12,09
T02 _{t=7dias e 20%RS}	13,7664	0,400	13,37
T03 _{t=28dias e 10%RS}	12,6192	0,614	12,01
T04 _{t=28dias e 20%RS}	13,7664	1,731	12,03
T05 _{t=14dias e 15%RS}	13,1928	0,584	12,60
T06 _{t=14dias e 15%RS}	13,1928	0,563	12,63
T07 _{t=14dias e 15%RS}	13,1928	0479	12,71

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

Segundo a Tabela 25, a maior atenuação foi para o tratamento T02 (t=7 dias e 20% RS), onde foram atenuados 13,37 g de contaminantes, em função das massas aplicadas e lixiviada. O valor atenuado pode ser considerado satisfatório, pois, a borra oleosa é um material altamente perigoso e a sua atenuação é fator decisivo para disposição e gerenciamento adequado. O valor igual a 12,6 g de massa de borra, significa a massa de borra a ser tratada. Deste total, 12,09 g está retida na matriz de cimento e apenas 0,4 g foi lixiviada, ou seja, não está retida na matriz. Para este tratamento a concentração de O&G foi de 1,7 mg.L⁻¹, valor abaixo do LMP que é 20mg.L⁻¹.

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

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

4.2.6 – Rotas de Destinação Final

O Protocolo de Brito (2007) propõe várias rotas de destinação e/ou disposição de materiais, baseadas nos resultados dos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes.

Baseado no desempenho dos ensaios propostos para os materiais tratados com a E/S, esses podem ser armazenados ou dispostos em uma das cinco rotas de destinação assim denominadas: utilização sem restrição (I), utilização com restrição (II), disposição em aterro de resíduos perigosos (III), utilização controlada (IV) e disposição em aterro de resíduo não perigoso (V). Para ser aprovado no critério de integridade/durabilidade, o material deve ser aprovado em todos os ensaios deste critério: resistência à compressão, absorção de água e umidificação/ secagem.

Do mesmo modo, para ser aprovado no critério de imobilização dos contaminantes, o material deve ser aprovado nos ensaios de lixiviação e solubilização do teor de óleos e graxas.

A Figura 10 mostra a sequência de avaliação e de rotas seguidas pelos corpos de provas I, II, III, IV, V e VII e as rotas que foram propostas por Brito (2007).

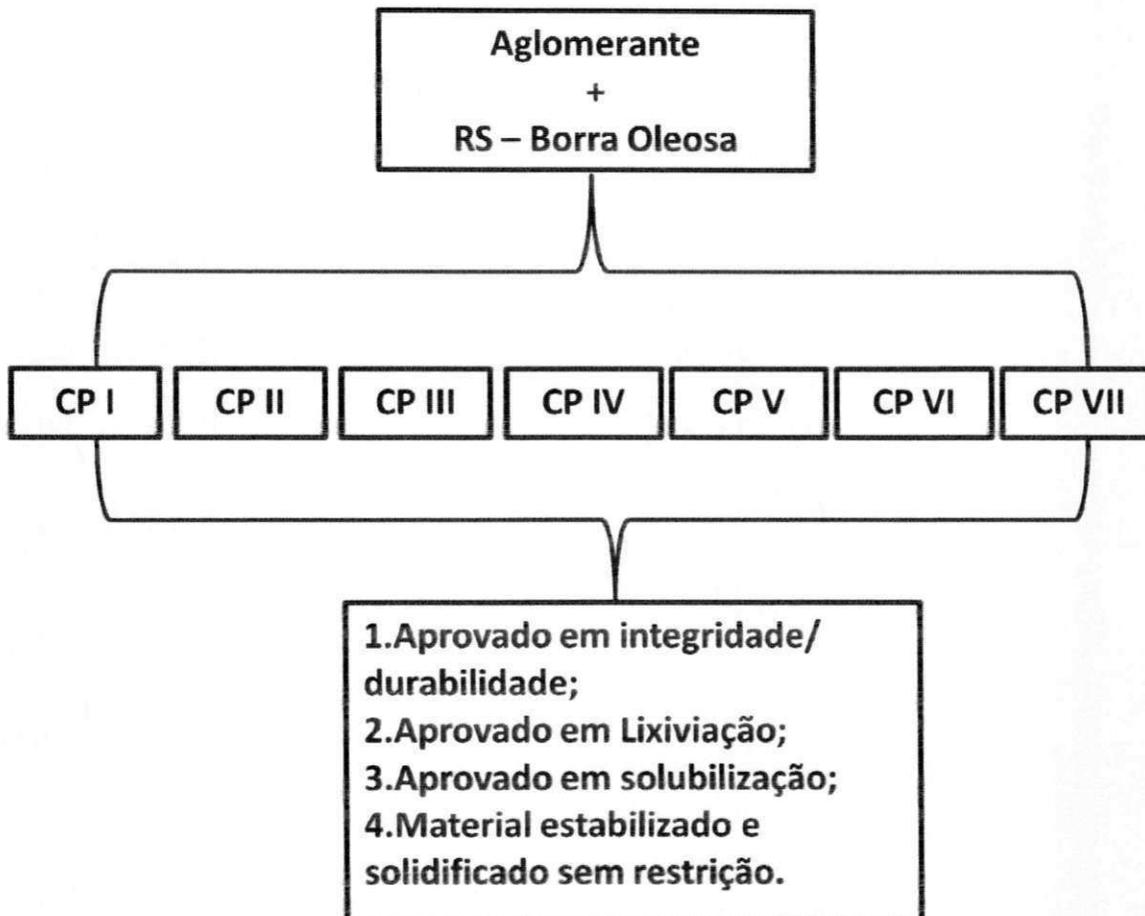


Figura 10 - Sequência de avaliação para os corpos de prova I, II, III, IV, V, VI, e VII.

O corpo de prova I (tempo de cura 7 dias e percentagem de borra 10%) seguiu a rota de destinação I: ocorreu quando o material foi aprovado nos ensaios de resistência à compressão, absorção de água e umidificação/secagem, ou seja, no critério de integridade/durabilidade, no ensaio de lixiviação e no ensaio de solubilização. Nesta situação, o material foi classificado como estabilizado e solidificado sem restrição, devendo ser armazenado sem restrição. O termo estabilizado refere-se à emissão de contaminantes abaixo do limite máximo estabelecido para o ensaio de lixiviação, enquanto que o solidificado refere-se à aprovação em todos os ensaios de integridade/durabilidade. O mesmo comportamento foi observado nos CP II (tempo de cura 7 dias e percentagem de borra 20%), CP III (tempo de cura 28 dias e percentagem de borra 10%), CP IV (tempo de cura 28 dias e percentagem de borra 20%) e nos CPs V, VI e VII (tempo de cura 14 dias e percentagem de borra 15%).

Logo, por apresentar resistência à compressão uma média igual a 19,54 MPa, o material pode ser utilizado como material termoplástico (betume); bloco vazado em

concreto comum e; como material de cobertura em pavimentação, dependendo apenas de estudos específicos (BRITO, 2007).

5 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir e fazer as seguintes recomendações:

1. A cura do material tratado na E/S utilizando o cimento Portland Tipo II F 32, utilizado na E/S, reduziram substancialmente os teores de óleos e graxas e metais nos extratos lixiviados e solubilizados;
2. A borra de petróleo apresenta a sua periculosidade devido à presença de elementos óleos e graxas. Devido a esta identificação, os objetivos da pesquisa foram alcançados, uma vez que se pretendia estudar a E/S visando à reclassificação do resíduo de Classe I (perigoso) para Classe II (não inerte).
3. Os percentuais de borra oleosa influenciaram na redução de óleos e graxas presentes na borra. Com a ANOVA foi possível detectar o nível de significância desta influência.
4. A análise de óleos e graxas nos extratos lixiviados e nos extratos solubilizados, teve um papel importante neste estudo e se constituiu o ensaio adequado para a avaliação de eficiência de retenção de elementos orgânicos, dando uma indicação que os materiais empregados foram adequados no tratamento.
5. O balanço de massa mostrou que a massa de óleo e graxa foi reduzida, indicando que na disposição dos materiais E/S, uma quantidade dos contaminantes poderá causar menor impacto ambiental.
6. Pode-se dizer que o tratamento 02 (7 dias e 20% de borra oleosa) foi o que obteve maior eficiência (95,73%) e a maior atenuação (13,37g) da borra oleosa, indicando que houve tratamento e não uma diluição do RS na massa do aglomerante.

7. Os corpos de prova I, II, III, IV, V, VI e VII foram avaliados como materiais estabilizados e solidificado sem restrição, podendo ser dispostos em aterro de resíduos não perigosos.
8. Avaliando os critérios de integridade e durabilidade e imobilização dos contaminantes dos materiais contaminados com a borra oleosa, após o processo de E/S, pode-se verificar que essa tecnologia é um procedimento adequado para imobilizar essa borra em uma matriz de cimento.

Quanto às recomendações, pode-se sugerir para trabalhos futuros:

1. Realizar na caracterização da borra oleosa as seguintes análises químicas: Poder calorífico superior, demanda química de oxigênio, como análise física, realizar o ensaio que determina a densidade do resíduo.
2. Realizar ensaios de permeabilidade nos materiais E/S, para avaliar a influência da taxa de permeabilidade no material E/S com diferentes tempos de cura;
3. Estudar a viabilidade econômica do uso de outros agentes aglomerantes em relação ao cimento Portland tipo II e a comparação destas com outras tecnologias atualmente disponíveis para tratar resíduos oleosos.

REFERÊNCIAS

ADASKA A; TRESOUTNIEK, S.W; WEST,P.B. **Stabilization/Solidification of Wastes Using Portland Cement**. Portland Cement Association, PCA publication n. EB071, 1998.

ALBA, N; VASQUEZ, E; GASSÓ,S; BALDASANO, J.M. **Stabilization/Solidification of MSW Incineration Residues From Facilities With Different Air Pollution Control Systems Durability of matrices versus carbonation**. *Waste Management*. v. 21, p.313-323, 2001.

AMARAL, S. P., DOMINGUES, G. H. **Aplicação de resíduos oleosos na fabricação de materiais cerâmicos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 4. Rio de Janeiro, 1990. **Anais**: Rio de Janeiro, IBP, 1990. 13p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT NBR 10.004: Resíduos Sólidos - Classificação**. 2ª Ed. Rio de Janeiro, 2004a. 71p.

BARTH, E.F. **Stabilization/Solidification: Mechanism and Applications**. In: Second Annual Symposium HSRC'S, 2, 1990. Beaumont. Proceedings... Beaumont: Feb, 15-16, Beaumont, 1990. P.1-6.

BARTH, E; PERCIN, P; AROZARENA, M; ZIELEINSWKI, J; DOSANI, M; MAXEY, H; HOKANSON, S.A; PRYATELY, C; WHIPPLE, T; KRAVITZ, R; CULLINANE,M; JONE, L; MALONE, P. **Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes**, Noyes Data Corporation, Cincinnati, USA, 1989,399p.

BERGER, T. M. **Biorremediação de Solos Contaminados com Hidrocarbonetos Totais do Petróleo – Enfoque na Aplicação do Processo Terraferm**. Tese (Doutorado – Ecologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

BOSCO, F. **Abertura estimula setor**. São Paulo: Revista Petro; Química, 2002. Disponível em: [HTTP://www.petroquimica.com.br/edicoes/ed_240/ed_240b.html](http://www.petroquimica.com.br/edicoes/ed_240/ed_240b.html). Acesso em: março de 2010.

BOZKURT, S.; MORENO, L.; NERETNIEKS, I. 2000. **Long term processes in waste deposits.** The Science of Total Environment 250, 101–121.

BRAGA, F. dos S.; FONSECA, M. H. G. P.; AGOSTINI, R. de M.; SILVA, V. V.; LOPES, V. L. **Encapsulamento: uma alternativa para o tratamento e destinação final de resíduos oleosos – Um enfoque ambiental (estudos preliminares).** In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6, Vitória, 2002. **Anais** Vitória: ABES, 2002.

BRITO, A. L. F. **Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação.** Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis - SC, 2007.

BRITO, A.L. F de; SOARES, S.R. **Necessidade de Normas e Critérios para Avaliar e Dispor Resíduos estabilizados por Solidificação.** In: I CONGRESSO INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. 1. 2004, Porto Alegre. 2004. [*Anais eletrônicos...*]. Porto Alegre: ABES/AIDIS, 2004. CD-ROM.

BURKHARDT, C., INSAM, H., HUTCHINSON, T.C., and REBER, H.H. 1993. **Impact of heavy metals on the degradative capabilities of soil bacterial communities.** Biol. Fertil. Soils. 16:154–156.

COLLIER, N.C.; MILESTONE, N.B.; HILL, I.M.; GODFREY, I.M. 2006. **The disposal of radioactive ferric floc.** Waste Management 26, 769–775.

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

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

CONEGLIAN, C.M.R.; SIVIERO, A.R.; POLETTI, E.C.C.; VENDEMIATI, J.A.S.; DRAGONI, G.S.; RIBEIRO, M.S.; ANGELIS, D.F.; FURLAN, L.T.; GONÇALVES, R. A. **Avaliação da Biodegradação no Solo de Resíduos Gerados em Refinaria de Petróleo**. HOLOS Environment, V. 6, n. 2 -2006 P-106.

CONNER, J.R. *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. New York. Van Nostrand Reinhold, 1990. 692p.

CONNER, J.R.; HOEFFNER, S.L. **A Critical Of Stabilization/Solidification Technology**. *Crit. Environ. Sci. Technol.* v.28, n.4, p.397- 462, 1998.

COOKER, E. G.; MATTHEWS, P. J.; *Water Sci. Technol.* 1983, 15, 209.

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

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

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Solidification Stabilization use at superfund sites**. EPA-542. Washington. 1991.

FALCON, M. F. **Information processing to determine waste minimization/pollution prevention strategies in the petroleum industry**. Venezuela: [s.n.], 1993.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. Norma técnica n. 01/99. Rio Grande do Sul, 1999.

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

HALIM,C.E; AMAL,R; BEYDOUM,D; SCOTT.A.J; LOW,G. **Implications of the structure of cementous wastes containing Pb (II), Cd (II), As (V) and Cr (VI) on the leaching metals.** *Cement and Concrete Research*. Pennsylvania, v.103, n.1-2, p.125-140, 2004.

HEJAZI, R. F.; HUSAIN, T.; KHAN, F.I. **“Landfarming” operation of oil sludge in arid region: human health risk assessment.** *Journ. Haz. Mat.*, Canadá, V. 998, n. 3, B99. p 287-302. 2003.

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

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

KATAOKA, A.P.A.G. **“Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microrganismos isolados de “landfarming”.** 2001. 202f. Tese (doutorado) em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada). Instituto de Biociências. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2001.

LAGREGA, M. D., EVANS, J. C., ACUNA, C. O., ZARLINSKI, S. J., HALL, D. S. **Stabilization of acidic refinery sludges.** *Journal of Hazardous Materials*, n. 24 p. 169-167, 1990.

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

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

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

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

LINE, M.; GARLAND, C.D.; CROWLEY, M. **Evaluation of landfarm remediation of hydrocarbon-contaminated soil at the inveresk railyard, Launceston, Australia.** Wast Manag, V. 16, n.7, p567-577, 1996.

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.

LORA, E. E. S. **Poluição e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte.** Brasília: ANEEL, 2000.

MALAVOLTA, E.; *Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos;* Produ. Química; São Paulo, 1994.

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

MEANS, J.L; SMITH, LA; NEHRING, K.W; BRAUNING, S.E; GAVASKAR, AR; SASS, B.M. **The Application Solidification/Stabilization to Wastes Materials.** 1 ed. Florida. Columbus Ohio e US Environmental Protection Agency - Risk Reduction Engineering Laboratory - Cincinnati, Ohio. Lewis Publishers, 1995, 334p.

MORGAN, D. S., NOVOA, J. I., HALFF, A. H. **Oil sludge solidification using cement kiln dust.** Journal of Environmental Engineering , v. 110, n. 5, p. 935-948, 1984.

NEDER, Lúcia de Toledo C.; PASSOS, José Artur L. Encapsulamento: uma técnica moderna de processamento de resíduos sólidos perigosos. In: **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 1999, Porto Alegre, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 1999.

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

PARK, C, K. **Hydration and solidification of hazardous wastes containig heavy metal using modified cementious materials**. *Cement and Concrete Research*. n.30, p.429-435, 2000.

PETROBRÁS, **Tratamento de Borra Oleosa, Relatório Interno**, Rio de Janeiro-RJ (1998).

PIRES, José Carlos de Araújo; FERREIRA, João Alberto; RITTER, Elisabeth; CAMPOS, Juacyara Carbonelli; MANNARINO, C. F. Projeto experimental de tratamento de chorume produzido no aterro metropolitano de gramacho através de wetland. In: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2003, Joinville, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2003.

POON, C.S; QIAO, X.C; LIN, Z.S. **Pozzolanic properties of reject fly ash in blended cement pastes**. *Cement and Concrete Research*. n.33, p.1857-1865, 2003.

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

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

ROJAS, J.W.J; CONSOLI, N.C; HEINECK, K.S. **Comportamento Mecânico de Solo Encapsulado Contaminado por Resíduo Industrial**. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*. Vol. 13 – nº 2 abril/junho 2008.

SAMPAIO, A.R. **Reutilizar, Reciclar e Reduzir**. *Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro, n.36, p.24-27, 2005.

SISINNO, C.L.S. **Disposição em aterros controlados de resíduos sólidos industriais não-inertes: avaliação dos componentes tóxicos e implicações para o ambiente e para a saúde humana**. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, p.369-374, mar-abr, 2003_b.

SOLLARS, C.J; PERRY, R. **Cement-Based Stabilization of Wastes: Practical and Theoretical Considerations**. *Journal of the Institute of Water and environmental management*. n.3, p -125-134, 1989.

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

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

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

STEGEMANN, J.A.; P.L. CÔTÉ. **A Proposed protocol for evaluation of solid wastes**. *The Science of Total Environmental*. n.178, p.103-110, 1996.

STEGEMANN, J.A; BUENFELD, N.R. **Predication of unconfined compressive strength of cement paste containing industrial wastes.** *Wastes Management*. v.23, p.321-332, 2003.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Editora Interciência: PETROBRÁS. Rio de Janeiro, 2001.

U.S ARMY CORPS OF ENGINEERS (USACE). **Tractability Studies for Solidification/Stabilization of Contaminated Material.** Technical Letter N° 1110-1-158. Washington, 1995.

URURAHY, A. F. P.; PEREIRA N. J.; MARTINS, M. D. M. **Desempenho de um biorreator CSTR no Processo de degradação de borra oleosa.** Boletim Técnico da PETROBRÁS, v. 41, n. ¾, PP. 125-132, 1998.

VALLS, S.; VAZGUEZ, E., 2000. **Stabilisation and solidification of sewage sludge with Portland cement.** *Cement and Concrete Research* 30, 1671–1678.

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

WEISMAN, R.J., FALATKO, S.M., KUO, B.P., and EBY, E. 1994. **Effectiveness of innovative technologies for treatment of hazardous soil.** 94-TP62.04. In *Proc. 87th Annu. Mtg. Exhib. Air Waste Mgmt. Assoc.*, June 19–24, Cincinnati, OH.

WILES, C.C. **A Review of solidification/stabilization technology.** *Journal of Hazardous Materials*, n.14, p.5-21, 1987.