



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica em Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



JOELMA DIAS

**OTIMIZAÇÃO E LIMITES DE AVALIAÇÃO
AMBIENTAL DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR
SOLIDIFICAÇÃO APÓS A INCORPORAÇÃO DE BORRA
OLEOSA DE PETRÓLEO**

Campina Grande – Paraíba

Novembro de 2015

Joelma Dias

**OTIMIZAÇÃO E LIMITES DE AVALIAÇÃO
AMBIENTAL DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR
SOLIDIFICAÇÃO APÓS A INCORPORAÇÃO DE BORRA
OLEOSA DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande com exigência para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

Colaboradora: Profa: Dra. Ana Cristina Silva Muniz

Campina Grande – Paraíba

Novembro de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

D541o Dias, Joelma.
Otimização e limites de avaliação ambiental de materiais estabilizados por solidificação após a incorporação de borra oleosa de petróleo / Joelma Dias. – Campina Grande, 2015.
184 f. : il. color.

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

"Orientação: Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito, Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Silva Muniz".

Referências.

1. Borra Oleosa de Petróleo. 2. Estabilização por Solidificação.
3. Resíduos Perigosos. 4. Resistência à Compressão. 5. Otimização.
I. Brito, André Luiz Fiquene de. II. Muniz, Ana Cristina Silva. III. Título.

CDU 665.6(043)

JOELMA DIAS

**OTIMIZAÇÃO E LIMITES DE AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE MATERIAIS
ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO APÓS A INCORPORAÇÃO DE BORRA
OLEOSA DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande com exigência para obtenção do título de Dra. Em Engenharia Química.

APRESENTADA EM: ____/____/____

EXAMINADORES:

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

Pesquisador Dr. José Vanderley do Nascimento Silva
Examinador Externo (EXTRABES/UEPB)

Dra. Djane de Fátima Oliveira
Examinadora Externa (DQ/UEPB)

Dr. José Jaílson Nicácio Alves
Examinador Interno (UAEQ/UFCG)

Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador Interno (UAEQ/UFCG)

Campina Grande – Paraíba

Novembro de 2015

Ao meu filho Rafael, cuja existência
me traz uma alegria imensurável.

Aos meus pais José e Ivonete que sempre
me incentivaram nos estudos.

Ao meu esposo Arimatéia, pelo amor, carinho e
apoio constante ao longo desses anos.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade e por estar sempre iluminando e guiando meus passos.

A minha mãe, Ivonete, pelo intenso apoio e incentivo em todas as fases da minha vida e que nunca mediu esforços para me proporcionar condições de estudo. Obrigado pelo seu amor incondicional.

Ao meu esposo Arimatéia e ao meu filho Rafael, com os quais divido os meus dias, a minha vida, os meus sonhos.

Aos meus irmãos, Jaqueline, Jamile, Jocelma e José Lacerda pela força e carinho que sempre me prestaram e por todo apoio e incentivo.

Ao meu orientador, prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito, pela oportunidade, pelos ensinamentos, pela paciência, confiança, presença constante no desenvolvimento da tese e principalmente pela sua valiosa orientação, serei eternamente grata.

A profa. Dra. Ana Cristina Silva Muniz, pela disponibilidade constante que sempre manifestou, pelo incentivo e pelas sugestões contributivas.

Aos colegas de laboratório Adna, Aline, Guilherme, Adriana, Mario e Alana com os quais tive o prazer de aprender muito durante o tempo que estiveram no LABGER.

Aos professores Dr. José Jaílson, Dr. Luís Gonzaga, Dr. José Vanderley e a professora Dra. Djane por aceitar fazer parte da banca e ao professor Dr. Fernando Fernandes e as professoras Crislene Rodrigues e Meiry Glaucia por aceitarem fazer parte da banca de qualificação, a todos, o meu agradecimento pelas sugestões e participação.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais - UFCG, por proporcionar a realização das análises de fluorescência de raios X por energia dispersiva, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica.

Aos Professores de Engenharia Química – UFCG, aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e a toda a equipe do LABGER.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado.

A Todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos, o meu sincero agradecimento!

“O recurso mais escasso não é o petróleo, nem o gás e tampouco o urânio; é o tempo que ainda temos para adaptar a nossa maneira de viver às demandas e limites do nosso meio ambiente.”

Russell Train

RESUMO

Neste trabalho, borra oleosa de petróleo foi submetida ao processo de estabilização por solidificação, o objetivo foi otimizar as respostas do processo, mostrando assim, o melhor tratamento relacionado a porcentagem de resíduo e tempo de cura, que leva a melhor resposta e indicar limites máximos permissíveis de demanda química de oxigênio e óleos e graxas para avaliar o material resultante. Para realizar a otimização e propor limites, inicialmente a borra oleosa de petróleo e o aglomerante foram caracterizados e classificados. Em seguida foi usado um planejamento do tipo fatorial com adição de três repetições no ponto central e adições de pontos axiais, no delineamento composto central rotacional. Os fatores adotados foram porcentagem de borra oleosa de petróleo e tempo de cura. Foi, também, realizada a confecção das matrizes cimentícias incorporadas com a borra oleosa de petróleo em função da otimização. Este material foi avaliado utilizando ensaios de integridade e durabilidade, imobilização dos contaminantes e avaliação ambiental. As matrizes cimentícias também foram caracterizadas usando ensaios de microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X e análises termogravimétricas. Foi realizado o balanço de massa, análise da eficiência de retenção dos contaminantes, análise estatística e levantamento dos limites máximos permissíveis de demanda química de oxigênio, óleos e graxas em água potável e efluente para descarte no Brasil e no mundo. Do ponto de vista científico, uma das contribuições deste trabalho foi propor o limite máximo permissível para demanda química de oxigênio, que foi 1.000 (mil) miligrama por litro e, para o teor de óleos e graxas foi proposto 100 (cem) miligramas por litro, ambos para o ensaio de lixiviação. Para o ensaio de solubilização foi proposto 10 (dez) miligramas por litro para demanda química de oxigênio e 1 (um) miligramas por litro para o teor de óleos e graxas. Como resultado deste estudo foi demonstrado que a otimização das respostas é uma forma de minimizar e ou maximizar as variáveis respostas no processo de estabilização por solidificação, em que foi observado que os melhores resultados são obtidos, quando foram utilizados valores menores de porcentagem de borra oleosa de petróleo e tempo maior de cura. Este trabalho permite afirmar que é possível otimizar o processo de estabilização por solidificação de material estabilizado e solidificado incorporado com borra oleosa de petróleo e que a propositura de limites de avaliação ambiental contribui para assegurar uma adequada disposição de resíduo oleoso e uso adequado do produto final.

Palavras-chave: Resíduos perigosos. Resistência à compressão. Planejamento experimental. Otimização.

ABSTRACT

In this work, petroleum sludge oil was subjected to stabilization by solidification process, the objective was to optimize the process responses, thus showing the best treatment related to waste percentage and curing time, which leads to better response, and indicate oxygen chemical demand and oils and greases maximum permissible limits to evaluate the resulting material. To perform the optimization and propose limits, initially petroleum oily sludge and the binder were characterized and classified. Then it was used the factorial optimization with addition of three repetitions at the central point and additions of axial points, in the rotational central composite design. The adopted factors were petroleum oily sludge percentage and curing time. It was also performed the manufacturing of cementitious matrices incorporated with the petroleum oily sludge from the optimization. This material was evaluated through integrity and durability, immobilization of contaminants and environmental evaluation tests. Cementitious matrices were also characterized using scanning electron microscopy and X-ray diffraction tests and thermogravimetric analysis. The mass balance was performed, as well as contaminant retention efficiency and statistical analysis, and the determination of oxygen chemical demand and oils and greases maximum permissible limits in potable water and wastewater for disposal in Brazil and worldwide. From a scientific point of view, one of the contributions of this study was to propose the maximum permissible limit for oxygen chemical demand, which was one thousand (1,000) milligrams per liter and, for the oils and greases content was proposed one hundred (100) milligrams per liter, both for the leaching test. For the solubilization test was proposed ten (10) milligrams per liter for oxygen chemical demand and one (1) milligrams per liter for the oils and greases content. As a result of this study it was demonstrated that the responses optimization is a way to minimize and/or maximize the stabilization by solidification process response variables, in which was observed that the best results are obtained when lower petroleum oily sludge percentage and higher curing time values were used. This study allows us to affirm that it is possible to optimize the stabilization by solidification process of stabilized and solidified material incorporated with petroleum oily sludge and that the bringing of environmental evaluation limits helps to ensure a proper oily waste disposal and proper final product use.

KEYWORDS: Hazardous Waste. Compressive Strength. Experimental Design. Optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Petróleo bruto em vazamento do oleoduto Colonial.....	26
Figura 2 - Borra oleosa de petróleo (a) e cimento portland composto (b)	53
Figura 3 - Confeção das matrizes cimentícias	60
Figura 4 - Dinamômetro para ensaio de resistência à compressão	61
Figura 5 - Aparelho rotativo de frascos para lixiviação	64
Figura 6 - Funil de separação (a) e sistema manta aquecedora – destilador (b).....	65
Figura 7 - MEV correspondente ao Tratamento 1	125
Figura 8 - MEV correspondente ao Tratamento 1	125
Figura 9 - MEV correspondente ao Tratamento 3	127
Figura 10 - MEV correspondente ao Tratamento 3	127
Figura 11 - MEV correspondente ao Tratamento 2	128
Figura 12 - MEV correspondente ao Tratamento 4	129
Figura 13 - MEV correspondente ao Tratamento 4	129

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resíduos perigosos e fontes geradoras em refinarias de petróleo	28
Quadro 2 - Impactos ambientais dos processos existentes nas refinarias de petróleo.....	29
Quadro 3 - Trabalhos referentes a Estabilização por Solidificação de resíduos oleosos.....	46
Quadro 4 - Classificação após estabilização por solidificação	119

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Distribuição percentual das quantidades de resíduos por destinação	33
Gráfico 2 - Teor de resíduo oleoso na mistura versus tensão média de compressão	43
Gráfico 3 - Curva granulométrica da areia	73
Gráfico 4 - Cubo com os valores da RC com níveis dos fatores	77
Gráfico 5 - Superfície de resposta para resistência à compressão	78
Gráfico 6 - Resíduos contra os valores ajustados para a resistência à compressão.....	78
Gráfico 7 – Superfície de Resposta Para CAA versus Tempo de Cura(tc)	85
Gráfico 8 - Cubo com os valores de U/S com níveis dos fatores	87
Gráfico 9 – Gráfico de contorno para umidificação e secagem	88
Gráfico 10 - Resíduos contra os valores ajustados para a umidificação e secagem.....	89
Gráfico 11 – Superfície de resposta para óleos e graxas	95
Gráfico 12 - Resíduos contra os valores ajustados para a óleos e graxas.....	95
Gráfico 13 - Gráfico de superfície de resposta para demanda química de oxigênio	99
Gráfico 14 - Gráfico de superfície de resposta para concentração do metal Cromo	102
Gráfico 15 - Resíduos contra os valores ajustados para lixiviação do metal Cromo	103
Gráfico 16 - Superfície de resposta para concentração do metal Cromo do extrato solubilizado.....	106
Gráfico 17 - Resíduos contra os valores ajustados para Cromo do extrato solubilização.....	107
Gráfico 18 - Gráfico de superfície para óleos e graxas no extrato solubilizado.....	109
Gráfico 19 - Gráfico normal de probabilidade	110
Gráfico 20 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para óleos e graxas.....	115
Gráfico 21 - Gráfico de contorno para os níveis e fatores para óleos e graxas.	116
Gráfico 22 - Superfície de resposta para óleos e graxas.....	117
Gráfico 23 - Resíduos contra os valores ajustados para Óleos e Graxas em base seca.....	117
Gráfico 24 - Difratoformas (DRX) das matrizes de cimento	124
Gráfico 25 - Curvas TG/DTG, da amostra T0, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio	130
Gráfico 26 - Curvas TG/DTG, da amostra T1, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio	131
Gráfico 27 - Curva TG/DTG, da amostra T2, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio	132

Gráfico 28 - Curva TG/DTG, da amostra T3, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio	132
Gráfico 29 - Curva TG/DTG, da amostra T4, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de petróleo no Brasil e no mundo.....	27
Tabela 2 - Concentrações de COV, não halogenados COV e SCOVID presente no extrato da amostra de borra oleosa	32
Tabela 3 - Concentrações de metais traço (mg.L^{-1}) dos extratos TCLP nas aplicações de borra oleosas, MCLs e TCLP de limites estabelecidos	39
Tabela 4 - Resultados obtidos nos ensaios de RC, U/S e CAA.....	41
Tabela 5 - Eficiência de retenção de Óleos e Graxas	44
Tabela 6 - Limites máximos permissíveis de DQO, O&G, Cromo presentes na água potável e nos efluentes para descarte.....	48
Tabela 7 - Parâmetros e métodos analíticos	53
Tabela 8 - Níveis dos fatores do processo de estabilização por solidificação.....	55
Tabela 9 - Matriz de planejamento fatorial com adição de três pontos centrais	55
Tabela 10 - Matriz do planejamento composto central	57
Tabela 11 - Resistência à compressão e traços para confecção das matrizes cimentícias.....	58
Tabela 12 - Traços para confecção das matrizes cimentícias	58
Tabela 13 - Aspectos operacionais para confecção das matrizes cimentícias.....	59
Tabela 14 - Caracterização físico-química da borra oleosa de petróleo e do cimento portland.....	69
Tabela 15 - Classificação da borra oleosa de petróleo e do Cimento Portland CII-F-32.....	71
Tabela 16 - Composição química do resíduo borra oleosa de petróleo (% em peso).....	72
Tabela 17 - Distribuição granulométrica da areia utilizada.....	72
Tabela 18 - Resposta do ensaio de resistência à compressão (MPa).....	74
Tabela 19 - Coeficientes do modelo linear para resistência à compressão	75
Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA): resistência à compressão (MPa)	76
Tabela 21 - Níveis para otimização do processo	79
Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA): capacidade de absorção de água (%).....	81
Tabela 23 - Resposta do ensaio de capacidade de absorção de água (%)	82
Tabela 24 - Coeficiente do modelo linear para capacidade de absorção de água	83
Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA): capacidade de absorção de água (%).....	84
Tabela 26 - Resposta do ensaio de umidificação e secagem	85
Tabela 27 - Coeficiente do modelo linear para umidificação e secagem	86
Tabela 28 - Análise de variância (ANOVA): umidificação e secagem (%).....	87

Tabela 29 - Níveis para otimização do processo	90
Tabela 30 - Limites máximos permissíveis propostos para DQO e O&G	91
Tabela 31 - Resposta da análise de Óleos e Graxas (extrato lixiviado)	93
Tabela 32 - Análise de variância (ANOVA): óleos e graxas	94
Tabela 33 - Resposta da análise de demanda química de oxigênio do extrato lixiviado	96
Tabela 34 - Coeficiente do modelo linear para demanda química de oxigênio	97
Tabela 35 - Análise de variância (ANOVA): demanda química de oxigênio	98
Tabela 36 - Quantificação do metal Cromo no extrato lixiviado	100
Tabela 37 - Coeficiente do modelo linear para concentração do metal Cromo	100
Tabela 38 - Análise de variância (ANOVA): concentração do metal Cromo no extrato lixiviado.....	101
Tabela 39 - Quantificação do metal Cromo no extrato solubilizado.....	104
Tabela 40 - Coeficiente do modelo linear para concentração do metal Cromo	104
Tabela 41 - Análise de variância (ANOVA): concentração do metal Cromo no extrato solubilizado.....	105
Tabela 42 - Óleos e Graxas no extrato solubilizado.....	107
Tabela 43 - Coeficiente do modelo Linear para óleos e graxas.....	108
Tabela 44 - Análise de variância (ANOVA): demanda química de oxigênio	109
Tabela 45 - Resposta da análise de demanda química de oxigênio.....	111
Tabela 46 - Resposta do ensaio óleos e graxas em base seca.....	112
Tabela 47 - Coeficientes do modelo para óleos e graxas em base seca.....	113
Tabela 48 - Análise de variância (ANOVA): óleos e graxas (%)	114
Tabela 49 - Ponto ótima resultante do tratamento da borra oleosa de petróleo.....	120
Tabela 50 - Balanço de massa para óleos e graxas.....	121
Tabela 51 – Eficiência de retenção de óleos e graxas	122
Tabela 52 – Cotação para disposição de borra oleosa de petróleo em aterro de resíduo industrial.....	136
Tabela 53 – Massas individuais para confecção das matrizes cimentícias.....	136
Tabela 54 - Custos individuais de cimento, areia e água para tratar uma tonelada de borra oleosa de petróleo.....	137
Tabela 55 – Custos individuais para os tratamentos referentes aos níveis estudados	137

LISTA DE SIGLAS

AA	Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
APHA	American Public Health Association
ARSAE	Agência Reguladora de Serviços de Abastecimento de Água e de Esgotamento
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
AFP	Australian Federal Police
BOP	Borra Oleosa de Petróleo
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CAA	Capacidade de Absorção de Água
CINAL	Companhia Alagoas Industrial
C ₃ A	Aluminato Tricálcio
C ₄ AF	Ferroaluminato Tetracálcio
CBR	California Bearing Ratio
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CETESB	Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental
CH	Portlandita
CNA	Capacidade de Neutralização Ácida
COMDEMA	Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COPASA MG	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Cimento Portland
CPC	Cimento Portland Composto
C ₃ S	Silicato de Tetracálcio
C ₂ S	Silicato Dicálcio
CSH	Silicato de cálcio hidratado
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio

DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
EC	Environment Canada
EDS	Espectrometria por dispersão de energia
EDX	Espectrometria de Raios X Dispersiva em energia
EPA	Environmental Protection Agency
E/S	Estabilização por solidificação
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
FRTR	Federal Remediation Technologies Roundtable
HCFA	High Carbon Fly Ash
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HDT	Hidrotratamento
HTP	Hidrocarboneto Total de Petróleo
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IARC	International Agency for Research on Câncer
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
L/S	Relação Líquido/Sólido
LABGER	Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos
LABNOV	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LGN	Líquido de Gás Natural
LMP	Limite máximo permissível
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MC	Matriz Cimentícia
MCLs	limites Máximos de Contaminantes
MMIA	Método de Máxima Inclinação Ascendente
MMID	Método de Mínima Inclinação Descendente
MPa	Mega Pascal
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta

NBR	Norma Brasileira
O&G	Óleos e Graxas
PCBP	Pó de cimento by-pass
PCBs	Polychlorinated biphenyl
PCC	Planejamento Composto Central
PA	Porosidade aparente
PF	Pedreiras Finas
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente
tc	Tempo de cura
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
pH	Potencial Hidrogeniônico
PtCt	Ponto Central
RC	Resistência à compressão
RSI	Resíduo Sólido Industrial
RL	Retração linear
RSS	Resíduo de serviço de Saúde
SCOV	Semi Compostos Orgânicos Voláteis
TGA	Termogravimétricas
DTG	Termogravimetria Derivada
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
U/S	Umidificação/Secagem
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
WTC	Wastewater Technology Center
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 OBJETIVOS	24
1.1.1 OBJETIVO GERAL	24
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 PETRÓLEO E BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO	25
2.2 PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	26
2.3 RESÍDUOS GERADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	27
2.4 BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO, HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) E HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP)	30
2.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO, REAPROVEITAMENTO E UTILIZAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO	33
2.5.1 INCINERAÇÃO	34
2.5.2 COMPOSTAGEM	34
2.5.3 INCORPORAÇÃO EM MATRIZ CERÂMICA	35
2.6 RECICLAGEM DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO EM PAVIMENTAÇÃO	36
2.7 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO	37
2.8 AVALIAÇÃO DE MATERIAIS OLEOSOS ESTABILIZADOS E SOLIDIFICADOS	41
2.8.1 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE E/S	41
2.8.2 PESQUISAS SOBRE ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE MATERIAIS OLEOSOS	41
2.8.3 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO E RESÍDUOS OLEOSOS	45
2.9 LIMITES MÁXIMO PERMISSÍVEL DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, ÓLEOS E GRAXAS E CROMO EM ÁGUA POTÁVEL E EFLUENTE PARA DESCARTE	47
2.9.1 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	49
2.9.2 TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS	49
2.9.3 TEOR DO METAL CROMO	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO E DO AGLOMERANTE E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AREIA	52
3.1.1 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIO X (EDX)	54
3.1.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AREIA	54
3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	54
3.3 CONFECÇÃO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS	57
3.4 AVALIAÇÃO DO MATERIAL ESTABILIZADO POR SOLIDIFICAÇÃO: INTEGRIDADE E DURABILIDADE	60
3.4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (RC)	61
3.4.2 UMIDIFICAÇÃO/SECAGEM (U/S)	62
3.4.3 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA (CAA)	62
3.5 LEVANTAMENTO DE DADOS DE LIMITES MÁXIMOS PERMITIDOS DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, ÓLEOS E GRAXAS E CROMO	62
3.6 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO	64
3.7 AVALIAÇÃO AMBIENTAL: ÓLEOS E GRAXAS, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, DETERMINAÇÃO DE CROMO	64
3.8 SOLUBILIZAÇÃO	66
3.9 TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (O&G) EM BASE SECA	66

3.10 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS.....	66
3.10.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	66
3.10.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	67
3.10.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	67
3.11 EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO NA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO E BALANÇO DE MASSA	68
3.11.1 EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DOS CONTAMINANTES	68
3.11.2 BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO E DO AGLOMERANTE (CIMENTO PORTLAND COMUM) E CURVA GRANULOMÉTRICA DA AREIA	69
4.2 AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE E DURABILIDADE DOS MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO	73
4.2.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	73
4.2.2 CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	81
4.2.3 UMIDIFICAÇÃO/SECAGEM.....	85
4.3 PROPOSITURAS DE LIMITE MÁXIMO PERMITIDO PARA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS.....	90
4.4 AVALIAÇÃO AMBIENTAL: ÓLEOS E GRAXAS, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, DETERMINAÇÃO DE CROMO.....	92
4.4.1 ÓLEOS E GRAXAS: ENSAIO LIXIVIAÇÃO	92
4.4.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO: ENSAIO LIXIVIAÇÃO	96
4.4.3 CROMO: ENSAIO LIXIVIAÇÃO	99
4.4.4 DETERMINAÇÃO DO METAL CROMO, ÓLEOS E GRAXAS E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO NO LÍQUIDO SOLUBILIZADO	103
4.4.4.1 CROMO: ENSAIO SOLUBILIZAÇÃO.....	103
4.4.4.2 ÓLEOS E GRAXAS: ENSAIO SOLUBILIZAÇÃO.....	107
4.4.4.3 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO: ENSAIO SOLUBILIZAÇÃO.....	111
4.5 IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES	112
4.6 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO E OTIMIZAÇÃO.....	118
4.7 BALANÇO DE MASSA E EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO	121
4.7.1 BALANÇO DE MASSA DOS CONTAMINANTES	121
4.7.2 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS DA BORRA OLEOSA ...	122
4.8 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS	123
4.8.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)	123
4.8.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	125
4.8.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	130
4.9 CUSTOS DO TRATAMENTO: ESTABILIZAÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO	135
4.10 ROTAS DE DESTINAÇÃO DOS MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO.....	139
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	143
5.1. CONCLUSÕES	143
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	144
REFERÊNCIAS	145
ANEXO A - ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO/EXTRAÇÃO: NBR 10.005 DE 2004 E ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO: NBR 10.006 DE 2004	157
ANEXO B - SOLUÇÕES UTILIZADAS NO ENSAIO DE DQO.....	161
ANEXO C - ORÇAMENTO RECEBIMENTO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO.....	162

ANEXO D - ANEXO F (NORMATIVO) CONCENTRAÇÃO – LIMITE MÁXIMO NO EXTRATO OBTIDO NO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DA NORMA ABNT NBR 10004	163
ANEXO E - FLUXOGRAMA DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS	164
APÊNDICE A - REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PESQUISA	165
APÊNDICE B - ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) E MODELAGEM.....	167
APÊNDICE C - MÉTODOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DO MATERIAL ESTABILIZADO POR SOLIDIFICAÇÃO: INTEGRIDADE E DURABILIDADE, ÓLEOS E GRAXAS, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E ÓLEOS E GRAXAS EM BASE SECA	173
APÊNDICE D - MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO E DO AGLOMERANTE.....	178
APÊNDICE E - GRÁFICOS DE OTIMIZAÇÃO.....	180

1 INTRODUÇÃO

A produção de petróleo, no Brasil e no mundo, vem crescendo a cada ano, e a previsão é que nos próximos anos esse crescimento aumente ainda mais no Brasil, devido a exploração na camada pré-sal. Uma vez que a produção vem crescendo, isso implica em uma maior produção de resíduos, seja ele sólido, líquido ou gasoso. No que se refere aos resíduos sólidos produzidos pela indústria do petróleo, a borra oleosa é um resíduo constituído por vários contaminantes, muitos desses, classificados como cancerígenos.

Numa refinaria os resíduos sólidos são formados em várias unidades e mesmo que em menor quantidade sua produção é inevitável. Alguns resíduos gerados podem ser reciclados, entretanto, o resíduo borra de petróleo não pode ser reciclado ou reaproveitado na refinaria, por ser composto, apenas por areia, óleo e contaminantes. E por ser produzido em grande quantidade há uma busca por uma destinação adequada para este resíduo, alguns métodos para tratamento são usados, tais como: incineração, compostagem, incorporação em indústrias cerâmicas e estabilização por solidificação. Contudo, estes métodos têm suas limitações, muitas vezes gerando outro tipo de resíduo, como exemplo tem-se a incineração que gera o resíduo gasoso.

A estabilização por solidificação apresenta resultados atrativos para disposição da borra oleosa de petróleo e bons resultados quanto a integridade e durabilidade do material, lixiviação, redução dos teores de óleos e graxas e também por gerar um material que pode ser reaproveitado. O objetivo desse tratamento é atenuar a mobilidade dos contaminantes presentes no resíduo e gerar um material com resistência física que garanta sua integridade estrutural.

Os trabalhos desenvolvidos na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e no âmbito nacional e internacional, com estabilização por solidificação de resíduos oleosos contemplaram as análises de resistência à compressão, capacidade de absorção de água, umidificação e secagem, teor de óleos e graxas, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio assim como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX). Uma vez que, que estes materiais serão dispostos no meio ambiente, há uma necessidade de se verificar a capacidade de contaminação dos mesmos, e pesquisas com este objetivo, que contemplem um conjunto de análises ambientais ainda são insuficientes para verificar o potencial de contaminação.

As pesquisas existentes que contemplaram a estabilização por solidificação de resíduos oleosos ressaltam que há a necessidade de uma avaliação ambiental desses materiais.

Um dos motivos pela inexistência de avaliação ambiental destes materiais é pela escassez de limites máximos permitidos de parâmetros, tais como Óleos e Graxas e Demanda Química de Oxigênio, que em alta concentração afeta diretamente o meio ambiente e a saúde humana.

No Brasil não existem parâmetros e limites permissíveis para avaliar, no que se referem aos aspectos ambientais, resíduos oleosos que foram submetidos ao processo de estabilização por solidificação. A propositura de parâmetros que assegure uma avaliação eficaz e eficiente dos materiais estabilizados por solidificação incorporados com resíduos oleosos irá trazer benefícios para o meio ambiente, assegurar o cumprimento de normas e auxiliar pesquisas com foco voltado para o tratamento destes resíduos.

Diante do exposto, a tese teve por objetivo indicar limites máximos permitidos de Demanda Química de Oxigênio e Óleos e Graxas para avaliar materiais estabilizados por solidificação incorporados com borra oleosa de petróleo e otimizar as variáveis respostas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi otimizar e propor limites máximos permissíveis, de demanda química de oxigênio e óleos e graxas, para avaliação ambiental de materiais estabilizados por solidificação incorporados com borra oleosa de petróleo.

1.1.2 Objetivos Específicos

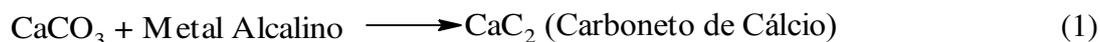
- Encontrar a melhor relação entre o tempo de cura das matrizes cimentícias e o percentual de borra oleosa de petróleo, usando um planejamento fatorial e otimização das respostas;
- Realizar o levantamento dos limites de demanda química de oxigênio, óleos e graxas e Cromo, no Brasil e no mundo, referente a água potável e a efluentes para descarte;
- Avaliar a integridade e durabilidade das matrizes cimentícias utilizando ensaios de resistência à compressão, umidificação/secagem e capacidade de absorção de água;
- Avaliar a imobilização de óleos e graxas da fração sólida da matriz cimentícia;
- Realizar a avaliação ambiental da matriz cimentícia a partir dos extratos lixiviados e solubilizados utilizando ensaios de demanda química de oxigênio, óleos e graxas e determinação do metal Cromo;
- Realizar balanço de massa do processo de estabilização por solidificação contendo borra oleosa de petróleo e determinar a eficiência de retenção de óleos e graxas no material resultante da estabilização por solidificação;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

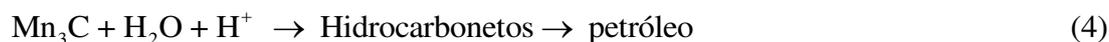
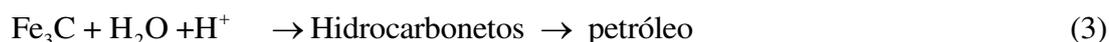
2.1 PETRÓLEO E BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO

A origem do petróleo está relacionada com a decomposição biológica da matéria orgânica sob a ação de microrganismos quando em condições que não permitam sua oxidação completa. A interação de condições termoquímicas apropriadas e microbiológicas é fundamental para o processo que leva à formação do petróleo (OLLIVIER; MAGOT, 2005).

Para a origem inorgânica do petróleo, houve várias tentativas de formular teorias que descrevem os detalhes de sua origem, do qual o início dos postulados começou com substâncias inorgânicas como material de origem do petróleo. Por exemplo, em 1866, Berthelot considerando o acetileno o material de base, os componentes do petróleo bruto foram produzidas a partir do acetileno. Inicialmente, foram formados carbonetos inorgânicos por ação de metais alcalinos em carbonatos, depois o acetileno foi produzido pela reação dos carbonetos com água (reação 1 e 2) (SPEIGHT, 2007).



Mendelejeff, propôs que a ação de ácidos diluídos, água quente e uma mistura de carbonetos ferro ou manganês produz uma mistura de hidrocarbonetos de petróleo (reação 3 e 4):



O petróleo é uma mistura complexa contendo hidrocarbonetos de diversos tamanhos e estruturas químicas, além de outros compostos tais como os asfaltenos e resinas, presentes em menor quantidade e em frações mais pesadas. Devido a esta grande complexidade, há uma dificuldade prática de se determinar analiticamente a composição do petróleo, pois sua caracterização química só pode ser feita de modo completo apenas para frações leves. Apesar dos grandes avanços das técnicas experimentais nas últimas décadas, uma identificação completa de todas as frações extraídas de um petróleo cru ainda é muito complicada, demorada e onerosa economicamente (XAVIER et al., 2007).

Tanto a composição química quanto a aparência do petróleo podem variar muito. Seu aspecto pode ser viscoso, com tonalidades desde o castanho escuro até o preto, passando pelo

verde (QUELHAS, 2011). Na Figura 1 é apresentada a ilustração do petróleo bruto, em um local do vazamento da Oleoduto Colonial, que traz petróleo do Golfo do México para Nova Jersey (EUA).

Figura 1 - Petróleo bruto em vazamento do oleoduto Colonial



Fonte: Foto de Viktor Veres /AFP (2012).

Dentre as classes de compostos que fazem parte do petróleo, podem-se citar os hidrocarbonetos, compostos nitrogenados (piridinas, quinolinas, pirróis), oxigenados (fenóis, cresóis, ácidos alifáticos, ácidos aromáticos), sulfurados (mercaptanas, gás sulfídrico, sulfetos alifáticos e cíclicos) e alguns metais (SPEIGHT, 2007). Dentre os compostos presentes no petróleo, os que representam maior fonte de contaminação para o meio ambiente são os aromáticos, merecendo destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (ROCHA et al., 2010; TIBURTIUS; PERALTS; LEAL, 2004).

2.2 PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

A produção de petróleo tem aumentado a cada ano no Brasil e no mundo. A Tabela 1 apresenta a produção de petróleo no Brasil e no mundo, entre 2001 a 2011.

Tabela 1 - Produção de petróleo no Brasil e no mundo

Mil barris diários	2001	2003	2005	2007	2009	2010	2011
América do Norte	13914	14198	13702	13631	13471	13880	14301
América Central e do Sul**	6722	6314	6963	6982	7229	7293	7381
Europa e Ásia	15412	16927	17476	17753	17703	17703	17314
Oriente Médio	23035	23236	25392	25219	24633	25314	27690
África	7897	8436	9954	10263	9792	10114	8804
Ásia do Pacífico	7786	7748	7904	7881	7903	8251	8086
Total mundial	74767	76860	81391	81391	80732	82480	83576
Brasil	1337	1555	1716	1833	2029	2137	2193

* Inclui o petróleo bruto, óleo de xisto, as areias petrolíferas e LGN (o conteúdo líquido de gás natural). **Inclui a produção Brasileira. Nota: As alterações anuais e partes do total são calculados usando milhões de toneladas por montantes ano.

Fonte: Statistical Review of World Energy (2012)

Como se observa na Tabela 1, em 2001 houve uma produção mundial de 74767 mil barris.dia⁻¹ e em 2011 essa produção foi de 83576 mil barris.dia⁻¹, crescimento este, também, observado no Brasil que em 2001 produziu 1337 mil barris.dia⁻¹ e em 2011 2193 mil barris.dia⁻¹. Estima-se que a produção de petróleo no Brasil, em 2020, conterà um excedente para exportação, passando a desempenhar um novo papel no mercado internacional (CAMPOS, 2012).

Em 2012, a produção mundial de óleo aumentou em 1,9 milhão de barris diários, comparado a 2011. O Brasil foi responsável por 2.7% de todo o petróleo produzido no período, ficando em décimo terceiro lugar no ranking mundial (Statistical Review of World Energy, 2012). Em 2014 o Brasil produziu 2.497 milhões de barris/dia (ANP, 2014).

2.3 RESÍDUOS GERADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

As diversas atividades da indústria do petróleo (perfuração, produção, transporte, processamento e distribuição) geram resíduos sólidos e líquidos na forma de lamas, borras, efluentes líquidos, gasosos, etc. (OLLIVIER; MAGOT, 2005).

Os resíduos gerados nas refinarias, de acordo com a classificação da ABNT NBR 10.004 (2004), assim como seus constituintes perigosos estão listados no Quadro 1.

Quadro 1 - Resíduos perigosos e fontes geradoras em refinarias de petróleo

Resíduo Perigoso	Constituintes Perigosos
Sedimento do tanque de armazenamento de óleo cru, das operações de refino de petróleo	Benzeno
Borra clarificada do resíduo do tanque de óleo e/ou sólidos dos separadores/filtros de linha das operações de refino de petróleo	Benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, *, **
Catalisador gasto proveniente do hidrotreamento das operações de refino de petróleo, incluindo leitos usados para dessulfurizar as alimentações para outros reatores catalíticos	Benzeno, arsênio
Lodo resultante da separação secundária de água/óleo emulsificado de refinaria de petróleo. Qualquer lodo e/ou material flotante gerado da separação física e/ou química de água/óleo no processo de efluentes líquidos oleosos de refinarias de petróleo.	Benzeno, benzo[a]pireno, criseno, chumbo, Cromo
Resíduos de fundo de destilador	Benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno

* metilbenzilciclopentaantraceno; ** 7,12-dimetilbenzo[a]antraceno

Fonte: ABNT NBR 10.004 (2004)

De acordo com o Quadro 1, os resíduos gerados nas refinarias, apresentam constituintes bastante perigosos, tais como benzeno e arsênio que são constituintes de resíduos gerados por catalisador gasto proveniente do hidrotreamento das operações de refino de petróleo. Outros constituintes são benzo[a] antraceno, benzo[b] fluoranteno, benzo[k] fluoranteno, que são originados de resíduos provenientes de fundo de destilador, esses compostos são conhecidos como cancerígenos. Segundo a International Agency for Research on Câncer (IARC), seis HPAs são provavelmente carcinogênicos para o homem: benzo (a) antraceno, benzo (b) fluoranteno, benzo (k) fluoranteno, benzo(a) pireno, dibenzo (a,h) antraceno e indeno (1,2,3-c,d) pireno.

No Quadro 2 estão resumidos e classificados alguns impactos das atividades desenvolvidas em refinarias nos diferentes meios receptores.

Quadro 2 - Impactos ambientais dos processos existentes nas refinarias de petróleo

Processo/unidade funcional	Aspecto Ambiental		
	Emissões gasosas	Água residual	Resíduos sólidos
Áreas funcionais			
Unidade de mistura	xxx	xxx	x
Estocagem	xxx	x	xxx
Carregamento	xxx	0	0
Expedição	0	0	0
Processos de separação			
Separação de gases	xxx	x	x
Destilação atmosférica	xxx	xxx	x
Destilação a vácuo	xxx	xxx	x
Extração líquido-líquido	xxx	x	x
Produção de óleos lubrificantes	xxx	xxx	xxx
Coqueamento retardado	xxx	xxx	xxx
Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado (FCC)	xxx	xxx	xxx
Hidrocraqueamento	xxx	xxx	xxx
Reforma	xxx	xxx	xxx
Isomerização	xxx	xxx	xxx
Alquilação	xxx	x	xxx
Processos de acabamento			
Hidrotratamento (HDT)	xxx	xxx	xxx
Adoçamento	xxx	xxx	xxx
Processos auxiliares			
Adsorção com peneiras moleculares	xxx	0	xxx
Unidade de recuperação de enxofre	xxx	xxx	x
Tratamento de água residual	xxx	xxx	xxx

XXX: alta contribuição; X: baixa contribuição; 0: contribuição muito baixa ou nenhuma

Fonte: Integrated Pollution Prevention and Control - IPPC (2003)

No Quadro 2, segundo a Integrated Pollution Prevention and Control (2003), em uma refinaria de petróleo, das áreas funcionais, a estocagem é a que contribui com uma maior geração de resíduo. Igualmente tem-se no processo de separação, as unidades de produção de óleos lubrificantes, coqueamento retardado, Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC), hidrocraqueamento, reforma, isomerização e alquilação que são as unidades que contribuem com maior geração de resíduos sólidos. Nos processos de acabamento, a unidade de hidrotratamento e adoçamento também apresentam uma alta contribuição de resíduos, seguidos das unidades de adsorção com peneiras moleculares e tratamento de água residual.

A redução, reutilização e/ou reciclagem de tais resíduos constituem ferramentas de grande importância na definição de políticas de gestão sustentável das empresas petrolíferas (LADISLAO, 2008).

Indústrias de petróleo trazem inúmeros benefícios para a sociedade, mas são reconhecidas mundialmente como uma atividade econômica com grandes impactos ambientais. Indústrias petroquímicas e refinarias geram uma grande quantidade de resíduos sólidos de borra oleosa, classificados de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10004 como Classe I ou de resíduos perigosos (resíduos que não podem ser reaproveitados ou reciclados, e podem apresentar características como a corrosividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade).

Estimativas indicam que uma indústria petroquímica que processa 200 barris de petróleo por dia, gera cerca de 10.000 m³ de borra oleosa de petróleo (GAFAROV et al., 2006). Considerando que 01 (um) barril de petróleo corresponde a 158,98 litros de petróleo cru, 200 barris correspondem a 31796.10³ L ou 31796 m³ de petróleo por dia. Logo, para cada 31796 m³ de petróleo processado por dia, há geração de 10 mil m³ de borra oleosa. A disposição desse resíduo é um item de custo significativo de manutenção para produtores, refinadores e transportadores de materiais de petróleo (AL-FUTAISI, 2007)

2.4 BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO, HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) E HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP)

A borra oleosa é um resíduo oleoso mais abundante gerado pela indústria do petróleo, apresentando aspecto pastoso, semi-sólido, constituído de sedimentos (mistura de argila, sílica e óxidos) contaminados com óleo, água e produtos químicos utilizados no processamento do petróleo (HEIDARZADEH *et al.*, 2010). Borra oleosa contém grandes quantidades de benzeno, fenol e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, que têm efeitos

altamente tóxicos, mutagênicos e cancerígenos em seres humanos e poluem o meio ambiente. Eles são, portanto, classificados como poluentes ambientais prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1986) e também estão na lista de resíduos sólidos perigosos na China. A disposição inadequada de borra oleosa pode contaminar solos e representam uma grave ameaça para as águas subterrâneas (LIU et al., 2012).

As borras oleosas são geradas em diferentes processos de separação de água/óleo, em vazamentos acidentais, na limpeza dos variados equipamentos utilizados na separação, conversão e tratamento do petróleo e em tanques de armazenamento de petróleo cru e derivados (KRIIPSALU et al., 2008).

Segundo o Anexo III - Plano diretor de resíduos da Unidade de Negócios do Espírito Santo (2004), dentro da definição de borra oleosa enquadra-se:

Areia e terra oleosa: Resíduo oleoso, pastoso ou sólido, constituído geralmente de mistura de óleo com terra ou areia. Normalmente é gerado nos casos de vazamento de óleo;

Borra oleosa limpa: Emulsão oleosa líquida, pastosa ou sólida e isenta de sólidos grosseiros como carepa de ferrugem, areia, terra e outros. Normalmente é gerada na limpeza de tanques de petróleo e derivados, dessalgadoras e outros equipamentos;

Borra oleosa suja: Emulsão oleosa líquida, pastosa ou sólida e que contém sólidos grosseiros como carepa de ferrugem, areia, terra e outros. Normalmente é gerada quando da limpeza de canaletas de águas oleosas, separadores de água e óleo e tanques de petróleo e seus derivados.

Borra oleosa contém diversas frações de hidrocarbonetos de petróleo (tipicamente 10-50% em peso), os sólidos (6-10% em peso) e água (LIU et al., 2012). Na fase oleosa encontram-se de 40 a 60% de hidrocarbonetos saturados, 25 a 40% de aromáticos, 10 a 15% de resinas e 10 a 15% de asfaltenos (SHIE et al., 2004). Segundo os mesmos autores, entre os aromáticos, é frequente a presença de benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX), incluindo também fenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), parcialmente responsáveis pela inflamabilidade de borra de petróleo e sua consequente classificação como resíduo perigoso.

O mecanismo de formação de HPA deve-se à repolimerização de fragmentos de hidrocarbonetos formados durante o craqueamento sob condição de baixa oxigenação. Os fragmentos perdem, com frequência, uma pequena quantidade de hidrogênio, que forma água após combinar-se com oxigênio durante as etapas da reação. Os fragmentos ricos em carbono combinam-se para formar os HPAs, que são moléculas mais estáveis com razão Carbono:Hidrogênio elevada (HARMSSEN et al., 2007).

Dezesseis HPAs foram identificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como poluentes prioritários, entre eles, encontra-se benzo [a] antraceno, criseno, benzo [b] fluoranteno, benzo [a] pireno, benzo [k] fluoranteno, indeno [1,2,3-cd] pireno e dibenzo [a, h] antraceno (JIANG et al., 2014).

Uma vez que, existem tantos produtos químicos diferentes em petróleo bruto e em outros produtos petrolíferos, não é prático medir cada um separadamente. No entanto, é útil medir a quantidade total de petróleo em um local. Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) é um termo usado para descrever uma grande família de várias centenas de compostos químicos que originalmente vêm de petróleo bruto. Alguns produtos químicos que podem ser encontrados em HTP são hexano, óleos minerais, benzeno, tolueno, xilenos, naftaleno, e fluoreno, bem como outros produtos petrolíferos e componentes da gasolina (ATSDR, 2012).

Al-Futaisi et al. (2007) caracterizaram uma borra oleosa que foi coletada de diferentes profundidades e diferentes pontos espaciais dentro do local de eliminação. As concentrações de compostos orgânicos voláteis (COV), não halogenados COV e semi compostos orgânicos voláteis (SCOV) presente no extrato da amostra da borra estão apresentados na Tabela 2, em $\mu\text{g.L}^{-1}$. A maioria dos compostos considerados orgânicos não foi detectada. Apenas quatro compostos foram detectados: naftaleno, 2-metilnaftaleno, fenantreno, antraceno, que estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações de COV, não halogenados COV e SCOV presente no extrato da amostra de borra oleosa

Compostos	Detectado ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Naftaleno (C_{10}H_8)	1.157
2-Metil-naftaleno ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}$)	1.712
Fenantreno ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)	1.117
Antraceno ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}$)	1.104

Fonte: Al-Futaisi et al. (2007)

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estado Unidos (USEPA), em 1986 o naftaleno foi atribuído ao Grupo C: Carcinógeno – podendo causar câncer. O fenantreno é conhecido por ser muito tóxico para os organismos aquáticos e o antraceno é considerado perigoso para o ambiente.

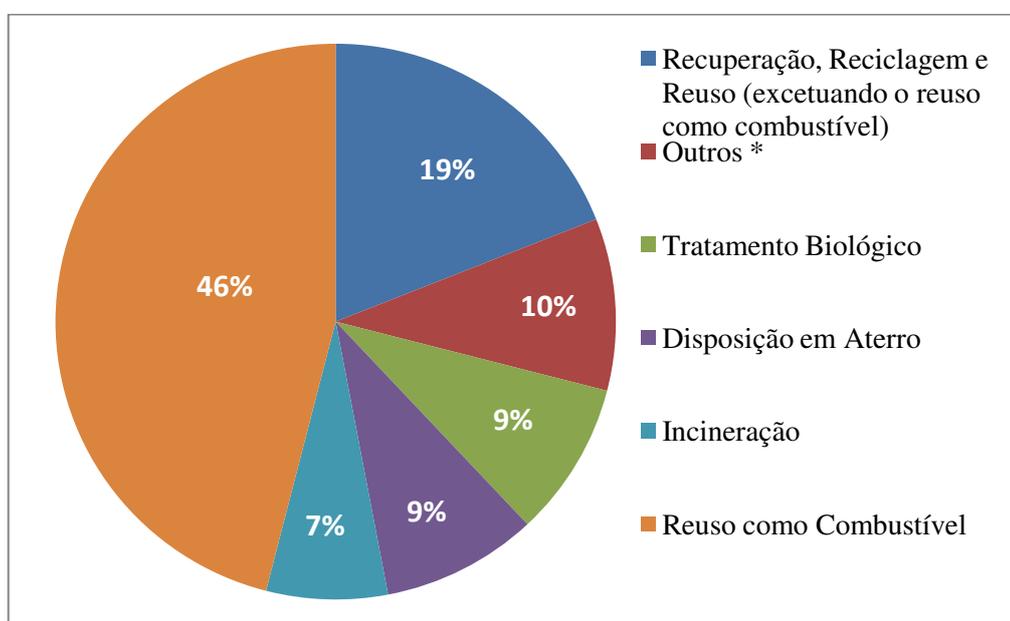
Os contaminantes podem está presentes nos efluentes gasosos, líquidos ou sólidos, mesmo após os tratamentos realizados. Estima-se que os custos adicionais relativos ao

controle ambiental variem de 15% a 20% do investimento total de uma refinaria nova (QUELHAS, 2011).

2.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO, REAPROVEITAMENTO E UTILIZAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO

Em 2014 a Petrobras gerou 245 mil toneladas de resíduos perigosos. Deste total, foram destinados para tratamento biológico 9% e para aterro industrial, também, 9%, como apresentado no Gráfico 1.

Gráfico 1 - Distribuição percentual das quantidades de resíduos por destinação



*Resíduos devolvidos aos fornecedores, submetidos a tecnologias não convencionais de destinação ou a mais de um tipo de tratamento.

Fonte: Adaptado de Petrobras (2014)

Do total de resíduos perigosos enviados para tratamento e disposição final, 46% foram reaproveitados, 19% foram recuperados, reciclados e usados em reuso (excetuando o reuso como combustível).

A remediação eficaz da borra oleosa se tornou um problema em todo o mundo devido a sua natureza perigosa e também devido ao aumento da produção mundial. Durante os últimos anos, uma variedade de métodos de tratamento de borra oleosa tem sido desenvolvida, como landfarming, incineração, estabilização por solidificação, extração por solvente, tratamento de ultrassom, pirólise, fotocatalise, tratamento químico e biodegradação (XU et al., 2009; LIU et al., 2009; YAN et al., 2012).

Segundo Buyukkamaci e Kucukselek, (2007), os métodos mais empregados no tratamento da borra oleosa de petróleo são: a) Incineração; b) Compostagem; c) Incorporação em Indústrias Cerâmicas e d) Estabilização por Solidificação.

2.5.1 Incineração

A incineração tem sido um dos tratamentos preferenciais para os resíduos sólidos industriais (RSI) e resíduos de serviços de saúde (RSS), sendo utilizada também no caso dos resíduos domésticos. No Brasil, ainda é pouco difundida, devido ao seu custo elevado, sendo os RSI muitas vezes enviados a aterros classe I, enquanto que os RSS são dispostos em células especiais de aterros sanitários comuns. No entanto, com a diminuição do espaço nacional para construção desses aterros e com o fim da vida útil dos existentes, esta técnica passará a ser uma escolha muito mais viável do que é hoje (SILVA; LANGE, 2008).

Na Europa a incineração continua sendo o mais atraente método de eliminação, considerando-se o poder calorífico dos resíduos. Porém, uma das grandes limitações na utilização generalizada de incineração é a preocupação sobre as possíveis emissões nocivas (FYTILI; ZABANIOTOU, 2008).

Como observado no Gráfico 1 a Petrobras incinerou 7% dos resíduos sólidos perigosos em 2014. A incineração se apresenta como uma alternativa de destinação para borra de petróleo, no entanto, pode-se tornar uma técnica ambientalmente inviável se os gases e as escórias, liberados durante a incineração dos resíduos, não passarem por um processo de tratamento, uma vez que estes gases são bastante tóxicos e podem poluir a atmosfera. O tratamento dos resíduos liberados durante a incineração é um dos itens que causa o encarecimento do processo (PETROBRAS, 2010).

2.5.2 Compostagem

Conforme Bueno et al. (2008), a compostagem é um método natural e econômico de reciclagem de matéria orgânica, definida como decomposição e estabilização biológica de substratos orgânicos, sob condições que permitam o desenvolvimento de temperaturas termofílicas como resultado do calor biológico produzido, para a produção de um produto final que é estável, livre de patógenos e que pode ser benéficamente aplicado nas plantações.

A compostagem é um dos métodos utilizados para descontaminação de solos contendo resíduos da indústria do petróleo. Um dos fatores que contribui para o aumento da

degradação de hidrocarbonetos e melhora da estrutura do solo é a adição de nutrientes. No entanto, alguns hidrocarbonetos de petróleo e seus metabolitos permanecem no solo após o tratamento por compostagem, com isso os níveis de poluição residual ainda excedem padrões de limpezas rigorosas (LU et al., 2010).

Algumas vantagens da compostagem são visíveis, tais como os custos relativamente baixos de capital e manutenção, projeto e operação simples e alguma remoção (mas incompleta) de poluição por hidrocarbonetos. Em geral, a eficiência da compostagem é insuficiente para satisfazer os regulamentos ambientais atuais e por apresentar maior teor de óleo, a borra oleosa é muito mais difícil para ser tratada por biorremediação (OUYANG et al., 2005).

2.5.3 Incorporação em Matriz Cerâmica

A incorporação de resíduos industriais em matriz cerâmica para utilização na construção civil vem sendo amplamente estudada. A construção civil é um ramo da atividade tecnológica que, pelo volume de recursos naturais consumidos, pode ser largamente indicado para absorver resíduos sólidos (GIFFONI; LANGE, 2005).

Pinheiro e Holanda (2009) estudaram a reutilização de um resíduo de petróleo para fabricação de produtos de cerâmica vermelha utilizada na construção civil. Os resultados indicam que a incorporação de até 30% em peso de resíduos de petróleo encapsulado em formulações argilosas é tecnicamente adequada, causa menor impacto ambiental e parece ser a maneira de reciclagem potencial para este resíduo. O resíduo de petróleo resultando do processo de extração de petróleo tem uma composição que indica que ele pode ser usado em uma formulação de cerâmica vermelha.

Os resultados apresentaram uma melhoria das propriedades da peça de cerâmica no que diz respeito a retração linear que ficou abaixo de 13,9 a 4,72%, este intervalo está dentro dos limites seguros para produção industrial de cerâmica vermelha. Para absorção de água (os valores de absorção de água foi menor que 25% para tijolos e menor que 18% para telhas) e densidade aparente também foi observada uma melhoria das propriedades da peça cerâmica para todas as temperaturas de queima. A adição de resíduos de petróleo, contudo, tende a diminuir a resistência. Apesar disto, todas as peças de cerâmica vermelha preencheram os requisitos para o processamento industrial de tijolos e telhas (PINHEIRO e HOLANDA, 2009).

Trabalhos realizados por Sousa e Holanda (2004) e Monteiro e Vieira (2005) abordaram as vantagens e dificuldades da incorporação do resíduo dos separadores de água e óleo das plataformas marítimas, tanto inertizado quanto cru. Entretanto, ainda persistem alguns pontos controversos. Souza e Holanda, (2004) incorporaram até 20% de resíduo oleoso inertizado e indicaram que a redução observada na resistência mecânica estaria associada à partículas de BaSO₄ (barita) e SiO₂ (quartzo). Isto foi atribuído ao efeito deletério de trincas e porosidades introduzidas na microestrutura devido às fracas ligações destas partículas não plásticas com a matriz argilosa. A dilatação diferencial e a quebra destas partículas poderiam também contribuir para a formação de vazios microestruturais e assim comprometeriam a resistência mecânica.

2.6 RECICLAGEM DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO EM PAVIMENTAÇÃO

Projetos envolvendo reciclagem de materiais têm sido cada vez mais empregados, visando a conservação do meio ambiente (LIMA et al., 2011). A aplicação de borra de petróleo em camadas de rodovias é uma opção de reciclagem e disposição para esse resíduo, tornando-se uma alternativa de redução de custo relacionada.

Resíduos de diferentes campos de petróleo podem ser aplicados a estradas (se for permitido pelos regulamentos) como inibidores de formação de pó, como descongeladores de superfície, para proporcionar uma melhor superfície, ou simplesmente para eliminação (AL-FUTAISI et al., 2007).

Tuncan e Koyuncu (2000) recomendam que a borra oleosa de petróleo que é usado na construção de estradas deve ser testada para ponto de fulgor, permeabilidade, densidade, Índice de Suporte Califórnia (California Bearing Ratio - CBR) e lixiviados. O teor de matéria orgânica, pH, condutividade elétrica e teor de óleo também devem ser determinados.

Segundo Bicalho et al. (2009), o uso de solos estabilizados com areia oleosa na construção rodoviária ou para outras aplicações de engenharia pode ser uma opção atrativa, em termos técnico, econômico e ambiental. No entanto, para a utilização desse material, existe a necessidade de uma ampla avaliação ambiental, incluindo análises de contaminação do solo e da água e os efeitos desse resíduo no homem e das propriedades geotécnicas dos solos estabilizados com óleo.

Taha et al. (2001) estudaram o impacto ambiental da reutilização do petróleo contaminado com areia como um substituto em misturas asfálticas de pavimentação. Os testes padrão e estudos ambientais foram conduzidos para determinar a integridade dos materiais

que continha a borra reciclado. Estes incluíram caracterização física e química da borra e uma avaliação das propriedades mecânicas dos materiais contendo 0%, 5%, 22% e 50% de borra oleosa. As misturas combinadas foram submetidas a testes especiais, tais como ensaio Marshall e determinação da estabilidade.

Os resultados experimentais indicam que as misturas contendo até 22% de borra oleosa poderiam satisfazer os critérios necessários para um asfalto de concreto. Para maximizar o ensaio a partir do material reciclado, a avaliação ambiental foi restringida à mistura de cinquenta por cento de borra oleosa. Lixiviados associados a esta mistura foram ensaiadas para o resíduo orgânico total e de certos contaminantes metálicos perigosos. Os resultados revelaram que os orgânicos foram negligenciáveis, e as concentrações dos metais não foram significativas. Assim, nenhum impacto ambiental adverso pode ser antecipado a partir da utilização do produto reciclado. A pesquisa indicou que a eliminação da borra oleosa em misturas asfálticas de pavimentação poderia render economias consideráveis por tonelada de concreto asfáltico, e ao mesmo tempo minimizar qualquer impacto direto sobre o meio ambiente (TAHA et al., 2001).

2.7 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

Segundo a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (2000) e Spence e Shi (2005) a tecnologia de E/S vem sendo empregado há aproximadamente 50 anos como uma alternativa de tratamento para resíduos industriais e tem sido utilizada na prática em larga escala nos EUA, para tratamento de resíduos contendo componentes orgânicos halogenados (voláteis e semi-voláteis), PCBs (Polychlorinated biphenyl) e metais pesados.

A estabilização é um método químico que realiza a imobilização química pela formação de compostos estáveis ou compostos insolúveis em água. Estabilização reduz ou elimina a possibilidade de vaporização ou lixiviação para o meio ambiente. Estabilizar é converter o resíduo para uma forma de um sólido, duro, massa não escoável ou um material sólido em partículas, e inerte que resiste a solventes comuns e retém os materiais nela contidos, quando submetido a condições de lixiviação (RODRÍGUEZ et al., 2012).

Solidificação é usada para encapsular os resíduos, formando um material sólido, quando os líquidos livres, com exceção de mercúrio elementar, estão presentes no resíduo. Encapsular significa incorporar dentro de uma matriz estável. O objetivo destes métodos é selar o resíduo do ambiente circunjacente. (RODRÍGUEZ et al., 2012).

Tem-se constatado, que o conceito de estabilização por solidificação (E/S) é confundido com o de encapsulamento de resíduos. Na E/S existe uma etapa na qual o material é solidificado e outra em que ele é estabilizado. Mas, só ocorre E/S se houver interação química entre o resíduo e os aglomerantes, sendo esta a principal diferença. Já no encapsulamento ocorrem mecanismos pelos quais os componentes do resíduo perigoso são aprisionados fisicamente numa matriz estrutural maior, isto é, os componentes do resíduo perigoso são seguros em poros descontínuos dentro dos materiais estabilizantes. A massa estabilizada pode desmanchar-se com o tempo e o mais importante, o resíduo não é alterado ou ligado quimicamente (BRITO, 2007).

Segundo Voudrias e Karamalidis (2007) o uso da Estabilização por Solidificação à base de cimento como processo de tratamento pode impedir a mobilidade de espécies inorgânicas. No entanto, o comportamento de lixiviação de compostos orgânicos em resíduos industriais tratados ainda está em estudo. A borra oleosa é normalmente empilhada, não tratada no local, a menos que sua gestão seja forçada pelas regulamentações. Este tipo de armazenamento resulta em vários problemas ambientais, como potencial de lixiviação de constituintes orgânicos para o solo e possivelmente às águas subterrâneas.

Al-Futaisi et al. (2007) investigaram algumas técnicas de gerenciamento ambientalmente aceitáveis de borra de petróleo. Em particular, foi testada aplicabilidade da gestão de borra por três opções: (1) como fonte de combustível, (2) como material E/S, e (3) como material de base para construção de estrada. A solidificação de borra oleosa foi realizada com algumas combinações de aditivos selecionados, tais como cimento Portland comum, pó de cimento by-pass (PCBP) e pedreiras finas (PF). As misturas foram submetidas a testes de lixiviabilidade, pelo método do Procedimento de Lixiviação de Característica de Toxicidade (TCLP).

As concentrações dos metais traços resultantes do teste de lixiviação são apresentadas na Tabela 3, juntamente com os limites máximos TCLP e os limites máximos de contaminantes (MCLs) em água potável para fins de comparação. Todos as concentrações relatados são em mg.L^{-1} . O ensaio de TCLP é usado nos Estados Unidos e corresponde ao ensaio da NBR ABNT 10.005 (2004).

Tabela 3 - Concentrações de metais traço (mg.L^{-1}) dos extratos TCLP nas aplicações de borra oleosas, MCLs e TCLP de limites estabelecidos

Aplicação	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Borra:PF (1:4)	0,11–0,12	0,025–0,026	0,02	0,0036	0,80–0,92
Borra:Cimento(1:4)	<0,001	0,020–0,025	0,29–0,35	<0,001	0,001–0,004
Borra : PCBP	-	-	-	-	-
1:3	<0,001	0,027–0,028	0,048–0,086	<0,001	0,001–0,002
TCLP	-	5	5	-	-
MCLs	-	0,015	0,05	1	5

Fonte: Al-Futaisi et al. (2007)

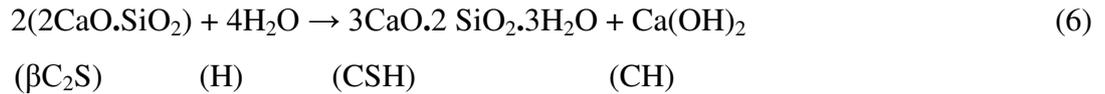
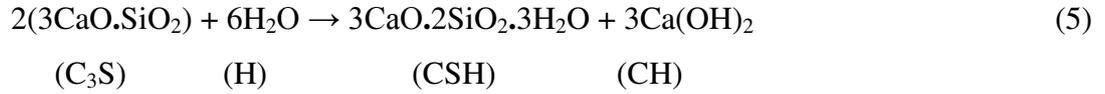
Os resultados do ensaio de TCLP revelaram que não excedeu o valor estabelecido pelos limites máximos fixados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Para vários extratos, as concentrações de metais foram muito abaixo dos MCLs. Para a solidificação de borra oleosa como uma possível opção de gestão, os resultados indicam que a aparente falta de lixiviabilidade de metais sugere que os metais tóxicos e orgânicos não são facilmente atacados por soluções de ácidos fracos e não seria esperado para migrar ou dissolver na água. Assim, em termos de detectar metais e orgânicos, a borra oleosa tratada, não seria considerada perigosa, definido pelo procedimento de lixiviação das características tóxicas TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (AL-FUTAISI et al., 2007).

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.

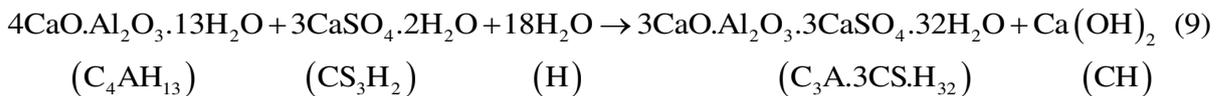
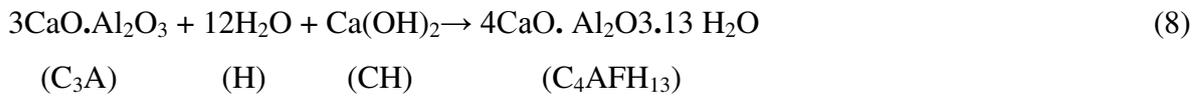
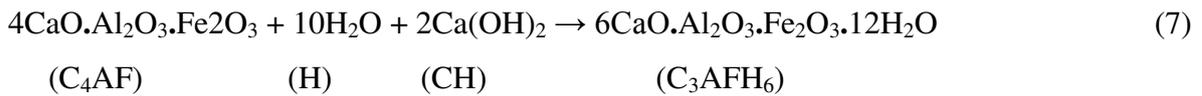
Na estabilização por solidificação com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. O processo de E/S tem início quando a água é adicionada e o aluminato tricálcico (C_3A) hidrata-se provocando o endurecimento da mistura (BRITO, 2007).

As quatro fases principais do clínquer são denominadas: alita (Silicato tricálcico - C_3S , 50 a 70%); belita (Silicato dicálcico - $\beta\text{C}_2\text{S}$, 15 a 30%); aluminato tricálcico (C_3A , 5 a 10%) e ferro aluminato tetracálcico (CAF, 5 a 15%); Em que: C = CaO; S = SiO_2 ; H = H_2O ; F = Fe_2O_3 e A = Al_2O_3 (LANGE et al., 1998). Os principais produtos da hidratação são: portlandita (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino,

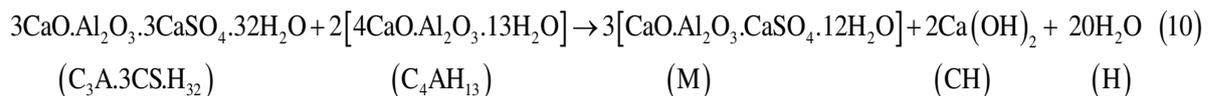
conforme a reação 5 e 6 de hidratação do Cimento Portland Simples (CPS) (LANGE et al, 1998; SHI, 2005; SPENCE, 2005):



Os aluminatos reagem rapidamente, justificando a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio (CS₃H₂) para o controle do endurecimento do cimento, conforme reação 7, 8 e 9



Em seguida, um excesso de portlandita (C₄AH₁₃) reage com a etringita (C₃A.3CS.H₃₂) para formar o monossulfatoaluminato de cálcio ou monossulfatos (M), de acordo com a reação 10:



2.8 AVALIAÇÃO DE MATERIAIS OLEOSOS ESTABILIZADOS E SOLIDIFICADOS

2.8.1 Avaliação da Eficiência do Processo de E/S

A avaliação da eficiência do processo de E/S é geralmente realizada por: (i) caracterização física dos produtos E/S (teste de resistência à compressão) (MOREL; PKLA, 2007); e/ou (ii) a caracterização química do produto sólido lixiviável e solúvel (determinação do coeficiente de difusão e os índices de lixiviabilidade) (MOON E DERMATAS, 2006); e/ou (iii) estimativa de toxicidade da fração lixiviável dos produtos da E/S (o procedimento de Lixiviação de Característica de Toxicidade (TCLP) (USEPA, 1992). Considerando que os produtos da E/S serão dispostos em condições ambientais, é de grande interesse medir o potencial de libertação de contaminantes destes produtos.

2.8.2 Pesquisas sobre Estabilização por Solidificação de Materiais Oleosos

Andrade et al. (2011) estudaram a integridade e durabilidade de um material estabilizado e solidificado, contaminado com borra oleosa de petróleo. Os tratamentos foram compostos por uma mistura de cimento portland composto (CPC), hidróxido de cálcio e 10% de borra em relação à massa de aglomerantes. Foi utilizado um tempo de cura de 28 dias. Na Tabela 4 é apresentado os valores obtidos do ensaio de resistência à compressão (RC), capacidade de absorção de água (CAA) e umidificação e secagem (U/S).

Tabela 4 - Resultados obtidos nos ensaios de RC, U/S e CAA

Ensaio	Valor	LMP*
RC (MPa)	0,85	$\geq 1,0$
U/S (%)	4,83	$\leq 15^{**}$
CAA (%)	26,67	≤ 40

*Limites máximos permissíveis (LMP); ** Após 5 ciclos.

Fonte: Brito (2007)

Na Tabela 4 (Andrade et al., 2011), a resistência à compressão (0,85MPa) ficou abaixo do limite permissível. Neste caso a concentração do contaminante deve ser quantificada para decidir a rota final a ser seguida. No ensaio de umidificação e secagem os autores obtiveram um valor de 4,83% e para capacidade de absorção de água 26,67%, estando, estes valores dentro do limite máximo permissível. Sendo assim, os autores

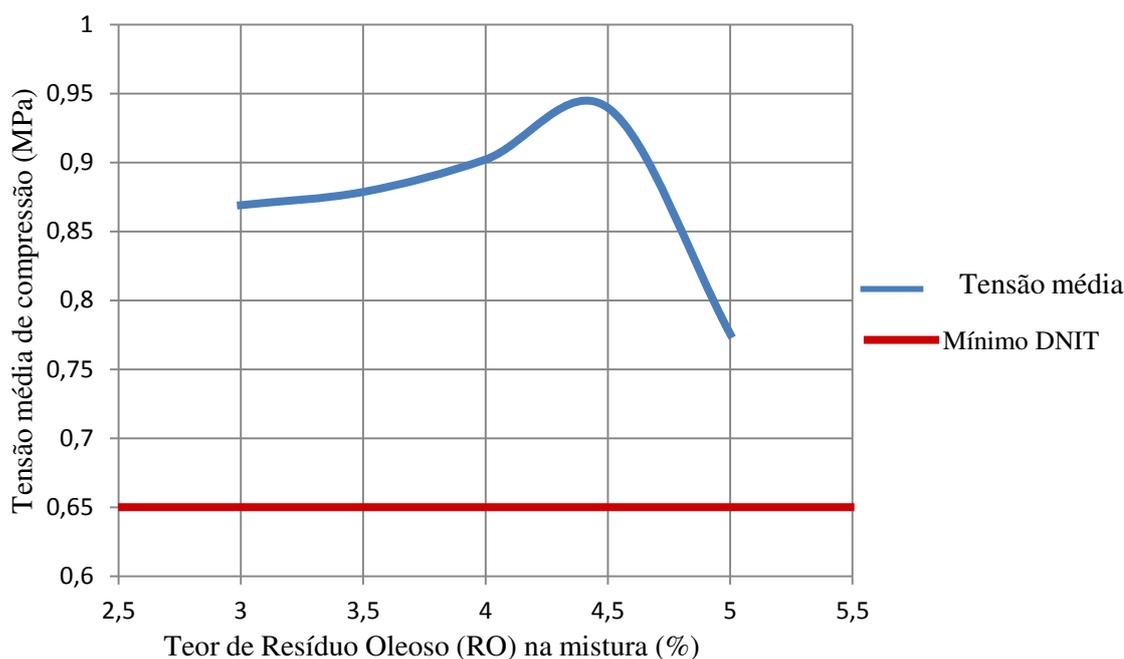
concluíram que os materiais contaminados com borra de petróleo e tratados por meio de estabilização por solidificação (E/S) foram aprovados nos ensaios de umidificação e secagem e capacidade de absorção de água. No entanto, foram reprovados no ensaio de resistência à compressão, ficando abaixo de 1MPa, sendo assim, sua disposição deve ser controlada.

Lima e Brito (2011) realizaram o tratamento da borra oleosa de petróleo, usando a estabilização por solidificação (E/S) como cimento portland comum. Utilizou-se o extrator Soxhlet, em que para 10% de borra, foi obtida uma redução de óleo na faixa de 94,88%, neste sentido, os autores concluíram que a E/S foi adequada para tratar o resíduo perigoso borra de petróleo numa matriz de cimento.

Martins e Filho (2011) realizaram um estudo da utilização de resíduos da indústria de petróleo em pavimentos de asfalto com objetivo de analisar as propriedades das misturas com substituição do resíduo no lugar dos fílers tradicionais como o hidróxido de cálcio e o cimento, buscando minimizar os custos e adotando uma destinação adequada e inovadora para este resíduo. Foram realizados ensaios laboratoriais com teores fixos e variáveis do resíduo oleoso para determinação das propriedades físicas e mecânicas da mistura.

Os autores utilizaram na pesquisa: brita de origem granítica, pó de pedra que foi utilizado como agregado miúdo na mistura asfáltica, resíduo oleoso (RO) proveniente da perfuração de poços de petróleo e cimento asfáltico de petróleo (CAP). Para a determinação das propriedades mecânicas da mistura, foram moldados três matrizes cimentícias para cada teor de CAP. Obteve-se a máxima tensão média de compressão de 0,939 MPa (Gráfico 2) para misturas com adição do teor de 4,5% de RO e 5,3% de CAP. Apesar do decaimento apresentado, a mistura atendeu ao valor mínimo exigido para todos os teores adicionados do resíduo oleoso (MARTINS e FILHO, 2011).

Gráfico 2 - Teor de resíduo oleoso na mistura versus tensão média de compressão



Fonte: Martins e Filho (2011)

Os autores concluíram que a utilização do resíduo oleoso como fíler foi satisfatória, não comprometendo o desempenho das misturas asfáltica, e atendendo os parâmetros estabelecidos pelos órgãos normativos e pela literatura e apesar da mistura ter apresentando propriedades adequadas para sua utilização na pavimentação asfáltica é necessário a realização de ensaios complementares para assegurar a viabilidade do uso deste resíduo na pavimentação. A partir de 4,5% de resíduo oleoso, há redução da compressão do material E/S.

Andrade et al. (2012) realizaram a avaliação do tratamento da borra oleosa de petróleo utilizando a estabilização por solidificação. Para a realização do trabalho, os autores prepararam matrizes cimentícias, utilizando como aglomerante o cimento Portland comum (tratamento 1) e uma mistura de cimento e cal (tratamento 2), e para ambos os tratamentos foram usados 10% de borra oleosa em relação à massa de aglomerantes, e tempo de cura foi de 28 dias. Os autores avaliaram as matrizes cimentícias quanto à resistência à compressão e teor de óleos e graxas.

O Tratamento 1 (aglomerante: CPC) apresentou resistência à compressão de 2,4 MPa, concentração de óleos e graxas igual 5,2% e redução de 87,8% em relação ao teor de óleos e graxas da borra de petróleo. O tratamento 2 (Aglomerante: cimento e cal) apresentou 5,0% de óleos e graxas e redução 88,2%. Na avaliação da integridade e durabilidade do material estabilizado e solidificado, utilizando como parâmetro a resistência à compressão,

apenas o tratamento que usou como aglomerante o cimento ficou dentro do limite mínimo permissível. O tratamento 2, em que usou uma mistura de cimento e cal, foi reprovado devido ao acréscimo de hidróxido de cálcio à massa de aglomerante. Os autores concluíram que a estabilização por solidificação usando cimento e combinação de cimento e cal é uma alternativa viável para o tratamento da borra oleosa.

Bandeira et al. (2012) avaliaram a eficiência de retenção de contaminantes em material estabilizado por solidificado usando como indicativo o teor de óleos e graxas. O trabalho teve como objetivo estudar a estabilização por solidificação visando à reclassificação do resíduo de Classe I (perigoso) para Classe II (não perigoso), atenuar os contaminantes através desse processo de tratamento e avaliar a eficiência de retenção de elementos orgânicos oleosos, tendo como parâmetro o teor de óleos e graxas. Para a metodologia, os autores realizaram a preparação das matrizes cimentícias, análise do teor de óleos e graxas (O&G) do extrato lixiviado e avaliação de eficiência do processo.

A Tabela 5 apresenta a eficiência de retenção de O&G da borra oleosa no material E/S e as composições das massas de resíduo e aglomerante (cimento Portland e argila organofílica), além da concentração do lixiviado do material bruto e tratado por E/S.

Tabela 5 - Eficiência de retenção de Óleos e Graxas

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

Fonte: Bandeira et al. (2012)

Observa-se na Tabela 5, uma redução significativa na lixiviação de O&G após a E/S, acima de 70%, quando comparado com a borra bruta (sem tratamento). Os resultados indicam que a porcentagem de borra de petróleo é uma variável muito importante a se considerar, quando se aplica a E/S com mistura de cimento/argila (BANDEIRA et al., 2012). Os autores concluíram que a análise de óleos e graxas no extrato lixiviado, 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 de que os materiais empregados foram adequados no tratamento.

Dentre os trabalhos desenvolvidos com a estabilização por solidificação na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), destaca-se o trabalho de Bandeira (2012), que teve por objetivo atenuar contaminantes e avaliar a eficiência de retenção de elementos orgânicos oleosos, tendo como parâmetro o teor de óleos e graxas, presentes em borra de petróleo em matrizes de cimento e argila e o trabalho de Ramos (2011), que tratou borra oleosa de petróleo utilizando a estabilização por solidificação (E/S) e verificou a atenuação dos metais pesados e óleos presentes na borra.

2.8.3 Estabilização por Solidificação de Borra Oleosa de Petróleo e Resíduos Oleosos

O Quadro 3 apresenta alguns trabalhos publicados, no âmbito nacional e internacional, referentes a estabilização por solidificação de resíduos oleosos.

Quadro 3 - Trabalhos referentes a Estabilização por Solidificação de resíduos oleosos

Autor	Aglomerante e Resíduo	Borra de Petróleo e Resíduos Oleosos	Ensaio
Silva et al. (2006)	BOP e bentonita e o aglomerante argila caulínica	0, 10, 15 e 20% de BOP	EDS e MEV
Santos et al. (2002)	BOP e o aglomerante argila Vermelha	0, 5, 10, 15 e 20% de BOP	RL, AA, MEA, PA e módulo de ruptura à flexão em carregamento
Rojas et al. (2007)	BOP e o aglomerante CP	0, 2 e 6% de BOP	Lixiviação: ASTM D 4874 (1995), DQO e DBO (APHA, 2005)
Silva et al. (2010)	Argila contaminada com hidrocarbonetos e o aglomerante argila vermelha	0, 3, 5, 10 e 15% de BOP	EDX, composição mineralógica, análise térmica, CAA, RL, RC
Karamalidis e Voudrias (2007)	BOP e aglomerante cimento tipo I 42.5 (Portland) e o cimento tipo II 42.5 (Blendet)	-	Ensaio de lixiviação, Extração líquido-líquido e fracionamento de sílica
Andrade et al. (2012)	BOP e os aglomerantes CP e hidróxido de cálcio	10% de BOP	RC e O&G
Leonard e Stegemann (2010)	Cascalhos de perfuração e o aglomerante CP e HCFA	66,700 mg.kg ⁻¹ de óleos e graxas	Lixiviação e CNA
Bandeira et al. (2012)	BOP e o aglomerante CP e argila organofílica	10 e 20% de BOP	O&G

LEGENDA – BOP: Borra oleosa de petróleo; EDS: Espectrometria por dispersão de energia; MEV: Microscopia eletrônica de varredura; DQO - Demanda química de oxigênio; DBO: Demanda bioquímica de oxigênio; CAA : Capacidade de absorção de água; RL: Retração linear; RC: Resistência à compressão; O&G: Óleos e graxas; CNA: Capacidade de neutralização ácida; HCFA: High carbon fly ash; CP: Cimento Portland; MEA - Massa específica aparente; PA - Porosidade aparente; EDX - Espectrometria de Raios X Dispersiva em energia. fonte: Elaborado pela autora (2015).

Como observado no Quadro 3, os trabalhos realizados com a estabilização por solidificação de borra oleosa de petróleo são, com frequência, voltados para microanálise do material visando a identificação dos elementos químicos presentes ou análise da resistência do material E/S. Os ensaios quando, realizados com o objetivo de verificar a toxicidade do material E/S, compreendem ensaios de lixiviação, teor de óleos e graxas e alguns ensaios isolados tais como: demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e capacidade de neutralização ácida.

As pesquisas na área de E/S tratando borra oleosa de petróleo não realizam estudos concomitantemente para determinar a DQO, teor de O&G e determinação de metais com vista

a avaliar ambientalmente materiais E/S contendo BOP. Torna-se essencial a realização de estudos mais detalhados através de ensaios ambientais que avaliem de forma mais abrangente o comportamento desse material no meio ambiente. Um dos motivos para a carência dessas pesquisas é a ausência de limites máximos permissíveis para avaliar os parâmetros de DQO e O&G.

2.9 LIMITES MÁXIMO PERMISSÍVEL DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, ÓLEOS E GRAXAS E CROMO EM ÁGUA POTÁVEL E EFLUENTE PARA DESCARTE

Vários contaminantes presentes nos resíduos oleosos apresentam efeitos nocivos ao ambiente, um dos motivos é pelo aumento excessivo da DQO, O&G e concentração de metais. No entanto, após ser submetido a E/S, com o objetivo de realizar o tratamento do mesmo, através do aumento da imobilização físico-química e redução da lixiviação dos constituintes do resíduo, não é avaliado o comportamento destes resíduos no ambiente, isto porque não existe limites fixados para avaliar materiais oleosos, no que se refere a DQO e O&G.

A Tabela 6 apresenta os limites máximos permissíveis estabelecidos no Brasil, China, Estados Unidos, Japão, Alemanha, França e Portugal para demanda química de oxigênio, óleos e graxas e Cromo presentes na água potável e nos efluentes para descarte.

Tabela 6 - Limites máximos permissíveis de DQO, O&G, Cromo presentes na água potável e nos efluentes para descarte.

Norma	DQO (mg.L ⁻¹)		O&G (mg.L ⁻¹)		Cromo (mg.L ⁻¹)	
	LMP (Potab.)	LMP (Lanç.)	LMP (Potab.)	LMP (Lanç.)	LMP (Potab.)	LMP (Lanç.)
Brasil (CONAMA)	Não existe	- ⁽¹⁾	Ausente	20-100 ⁽²⁾	0,05	0,5
Resolução ARSAE-MG N° 015	-	-	-	150	-	10
Resolução COMDEMA N° 034/2012	-	100 ⁽³⁾	-	20	-	-
Portaria N°154-SEMACE	-	200	-	20	-	5
Resolução CONSEMA N° 128/2006	-	360 ⁽⁴⁾	-	10	-	-
WHO, 1984 ⁽⁵⁾	10		1 ⁽⁶⁾			
China: GB 5749-2006	3 e 6 ⁽⁷⁾		-		-	
India Government of India. National Water Mission		250		10		0,1
U.S. EPA	-	120	-		0,1	
Japão Ministry of the environment government of Japan		160		5		2
Alemanha Art. BGBl. I S. 1474		150				
França ⁽⁸⁾ Jorf N°52 DU 3 Mars 1998	-	300	-	20	0,05	5
Portugal Decreto-lei N° 236/98	-	150		15		2

-⁽¹⁾ Não mencionado pela norma e/ou não encontrado. ⁽²⁾ 20 mg.L⁻¹ para óleos minerais e 100 mg.L⁻¹ para substâncias solúveis em hexano. ⁽³⁾ Condições de lançamento de efluentes pós – tratamento. ⁽⁴⁾ Faixa de vazão (m³/dia): 20 ≤ Q < 100. ⁽⁵⁾ OMS: Organização Mundial da Saúde. ⁽⁶⁾ Graxas. ⁽⁷⁾ mg.L⁻¹ Para áreas urbanas e 6 mgO₂.L⁻¹ para áreas rurais. ⁽⁸⁾ Quando o fluxo máximo permitido diário, não exceda 100 kg/d.

LEGENDA – LMP: Limite máximo permissível; Potab.: Portabilidade da água; Lanç.: Lançamento; O&G: Óleos e graxas.

Fonte: Dados da Pesquisa (2015).

2.9.1 Demanda Química de Oxigênio

Segundo as recomendações da Organização Mundial da Saúde para diretrizes para qualidade da água potável (WHO, 1984) o limite permitido de DQO em água potável é de 10 mg.L⁻¹. Na China a legislação limita o máximo em 3 mg.L⁻¹ para áreas urbanas e 6 mg.L⁻¹ para áreas rurais.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não estabelece um valor máximo para DQO, seja para água potável ou para efluentes, no entanto, existe portarias e decretos em alguns estados que limita o valor desse parâmetro. Como se observa na Tabela 6, para o descarte de efluentes os valores varia muito. A Resolução do Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente (COMDEMA) N° 034/2012, que estabelece normas e padrões para qualidade das águas e condições para lançamentos de efluentes no município de Manaus, estabelece um valor máximo de 100 mg.L⁻¹ para demanda química de oxigênio (DQO), já a Portaria N°154 da Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) que dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, do estado do Ceará, estabelece um valor máximo de 200 mg.L⁻¹, sendo este valor o dobro do exigido pelo município de Manaus. No estado do Rio Grande do Sul, a Resolução N° 128/2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) estabelece um valor limite igual a 360 mg.L⁻¹.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos limita o valor máximo de DQO em efluentes para descarte em 120 mg.L⁻¹. Na Índia este valor é limitado em 250 mg.L⁻¹.

Os padrões nacionais, para lançamento de efluentes do Japão (National Effluent Standards of Japan), estabelecido pelo Ministério do Meio Ambiente e aplicados em todo o país, estabelece que o efluente para ser descartado, deverá apresentar uma DQO máxima de 160 mg.L⁻¹.

Na Alemanha e Portugal o limite de DQO em efluente para descarte é 150 mg.L⁻¹ e na França o limite de DQO é 300 mg.L⁻¹ se a corrente for inferior a 100 kg.d⁻¹.

2.9.2 Teor de Óleos e Graxas

Para óleos e graxas, as recomendações da Organização Mundial da Saúde para diretrizes para qualidade da água potável (WHO, 1984), estabelece que o limite de O&G em água potável não ultrapasse 1 mg.L⁻¹.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não estabelecendo valores quantitativos de O&G em águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, no entanto, o mesmo estabelece que a presença deste contaminante precisa ser virtualmente ausente.

Para O&G em efluentes para lançamento, o CONAMA estabelece um valor limite de 20 mg.L^{-1} para óleos minerais e 100 mg.L^{-1} para substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) para o lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários. A Resolução N° 034/2012 - COMDEMA e a Portaria N°154-SEMACE segue o limite estabelecido pelo CONAMA, de 20 mg.L^{-1} . A Resolução da Agência Reguladora de Serviços de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário do Estado de Minas Gerais (ARSAE-MG) N°015, apresenta um valor limite bem maior que o estabelecido pelo CONAMA, podendo um efluente ser descartado com até 150 mg.L^{-1} , valor este bem distante do que estabelece a Resolução CONSEMA N° 128/2006, que é de 10 mg.L^{-1} .

Na Índia é permitido um valor máximo de 10 mg.L^{-1} de O&G em efluente. No Japão este limite é bem menor, de 5 mg.L^{-1} . Na França o valor máximo de O&G em efluente para descarte é de 20 mg.L^{-1} e em Portugal de 15 mg.L^{-1} , observa-se uma diferença entre o limite de O&G desses países.

2.9.3 Teor do Metal Cromo

Para o limite máximo permitido do metal Cromo em água potável, no Brasil, apenas o CONAMA estabelece um valor limite, onde este é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo o mesmo seguido em todo o território nacional. Nos Estados Unidos a U.S.EPA estabelece um limite máximo de cromo em água potável de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

A Resolução N° 015 da Agência Reguladora de Serviços de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário do Estado de Minas Gerais (ARSAE-MG), limita o valor de Cromo para lançamento em $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e a Portaria N°154 da SEMACE em 5 mg.L^{-1} , valores estes muito acima do permitido pelo CONAMA, que é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o lançamento de efluente.

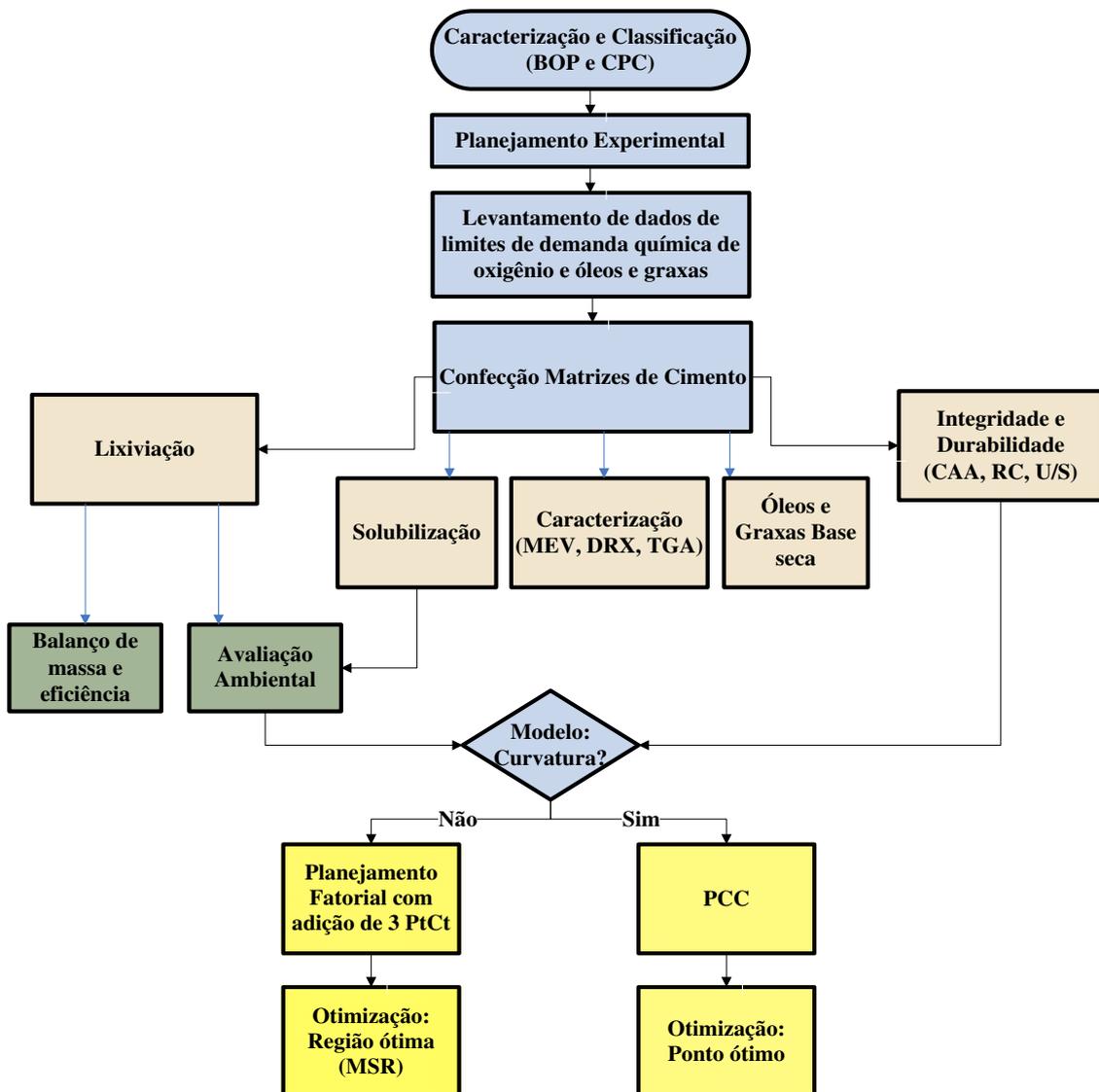
O limite do metal Cromo, em água potável, utilizado na França é o mesmo valor limite fixado no Brasil, de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. No entanto, o valor para descarte na França é bem superior ao do Brasil, sendo o mesmo de 5 mg.L^{-1} na França e $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ no Brasil. Em Portugal e no Japão o limite máximo permitido de Cromo em efluente para descarte é de 2 mg.L^{-1} . Na Índia este valor limite para descarte é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cromo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de pesquisa foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), localizada no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), situada na cidade de Campina Grande, estado da Paraíba, Brasil.

O fluxograma 1 apresenta as etapas do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Fluxograma 1 – Etapas desenvolvidas neste trabalho de pesquisa



LEGENDA - %BOP: Porcentagem de borra oleosa de petróleo; CPC: Cimento portland composto; CAA: Capacidade de absorção de água; RC: Resistência à compressão; U/S: Umidificação e secagem; MEV: Microscopia eletrônica de varredura; DRX: Difração de raios-X; TGA: Análise termogravimétrica; PtCt: Ponto central; PCC: Planejamento composto central; MSR: Metodologia de superfície de resposta.

Fonte: Elaborado pelo autor (2015).

De acordo com o fluxograma, observa-se que a primeira etapa, foi a de caracterização e classificação da borra oleosa de petróleo e do aglomerante, o cimento portland. Em seguida foi realizado o planejamento experimental. Foi utilizado o planejamento fatorial com adição de três repetições no ponto central (PtCt), e nos parâmetros que apresentaram curvatura foi adicionado quatro pontos axiais tornando o planejamento composto central.

Em seguida foi realizada uma pesquisa dos limites máximos permissíveis para DQO, O&G e Cromo, presentes em água potável e em efluentes para descarte. Esse levantamento foi realizado com base nos limites permissíveis no Brasil e no mundo, com base nos países mais industrializados.

Logo após, foi realizada a confecção das matrizes cimentícias, seguindo os aspectos propostos por Brito (2007), e então, o material estabilizado por solidificação, foi submetido aos ensaios de lixiviação, solubilização, integridade e durabilidade e caracterização das matrizes cimentícias.

Por fim, foi determinada a eficiência de E/S, balanço de massa de O&G, análise estatística e a otimização do processo.

3.1 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO E DO AGLOMERANTE E ANÁLISE GRANULOMETRICA DA AREIA

O aglomerante utilizado no processo de E/S, foi o cimento Portland CPII-F-32 da Cimpor - Cimentos do Brasil, João Pessoa, PB. O Cimento Portland CP II F 32 é um 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 permitida durante a moagem adicionar a esta mistura materiais pozolânicos. A sigla F 32 significa que o cimento tem *filler*, que é a adição de calcário moído. O produto é constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio com propriedades hidráulicas (ABNT (1991) - NBR 11578).

A borra oleosa de petróleo utilizada neste trabalho de pesquisa foi coletada do fundo de tanque de armazenamento de refinaria de petróleo. A mesma foi adquirida junto a empresa CINAL – Companhia Alagoas Industrial.

A caracterização da borra oleosa de petróleo e do aglomerante, o cimento Portland CII-F-32, foi realizada com a determinação do teor de umidade, sólidos e suas frações, pH e Espectrometria de raios X dispersiva em energia (EDX) para a borra oleosa de petróleo.

A classificação desta borra oleosa foi realizada utilizando os ensaios de DQO, determinação de metais e teor de óleos e graxas a partir do extrato lixiviado.

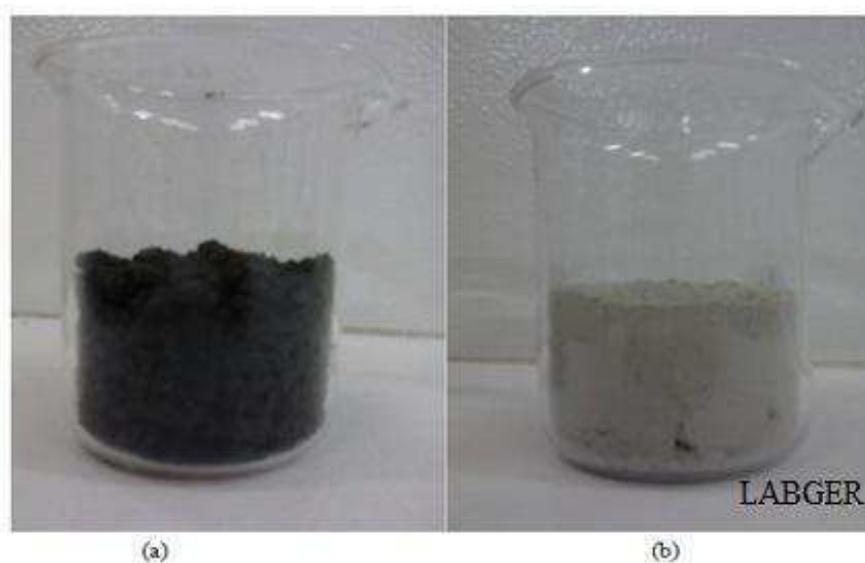
O ensaio de lixiviação foi realizado no aglomerante, na borra oleosa de petróleo e nas matrizes cimentícias. A Tabela 7 apresenta os parâmetros e os respectivos métodos utilizados, para a caracterização da borra oleosa de petróleo e do aglomerante, o cimento portland. A Figura 2 apresenta a BOP e o aglomerante usado neste trabalho de pesquisa.

Tabela 7 - Parâmetros e métodos analíticos

Parâmetro	Método
pH	Potenciômetro
Teor de Umidade	Gravimétrico
Sólidos totais e suas frações	Gravimétrico
Teor de óleos e graxas	Extração por solvente
DQO	Método da oxidação por dicromato – Refluxo Fechado

LEGENDA – pH: Potencial hidrogeniônico; DQO: Demanda química de oxigênio.
Fonte: Autor (2015).

Figura 2 - Borra oleosa de petróleo (a) e cimento portland composto (b)



Fonte: Autor (2015).

A descrição detalhada dos métodos aplicados para caracterizar e classificar a borra oleosa de petróleo e o aglomerante (Tabela 7) encontra-se no Apêndice D deste trabalho de pesquisa. Além dos métodos citados acima para caracterizar a BOP, ainda foi realizada a análise de fluorescência de raios X na mesma e análise granulométrica na areia.

3.1.1 Energia Dispersiva de Raio X (EDX)

A análise de fluorescência de raios X foi realizada, objetivando determinar os constituintes inorgânicos da borra oleosa de petróleo. As amostras analisadas foram peneiradas a malha 100 mesh e abertura 150 μm . A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu modelo EDX-720, no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.1.2 Análise Granulométrica da Areia

Para a confecção das matrizes cimentícias utilizou-se areia obtida no comércio da cidade de Campina Grande. A análise granulométrica por peneiramento foi realizada no laboratório da Associação Técnico-Científica Ernesto Luiz de Oliveira Junior, ATECEL.

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi adotado o planejamento fatorial 2^k , com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt), onde o ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores, k representa o número de fatores e b representa o número de níveis. A adição do PtCt permitiu avaliar a variância do erro experimental quando experimentos não replicados nos pontos fatoriais forem realizados. Os fatores adotados foram % BOP: Porcentagem de borra oleosa e tc: tempo de cura. Para o fator % BOP, foram usados os níveis 5 e 20%, codificados com (-1) e (+1), para níveis baixos e altos, respectivamente. Para o fator tc, tempo de cura, foram usados os níveis 7 e 28 dias, codificados nos níveis baixo (-1) e alto (+1), respectivamente.

Na Tabela 8 é apresentado os níveis dos fatores, os pontos centrais têm códigos: (o).

Tabela 8 - Níveis dos fatores do processo de estabilização por solidificação

Fatores	Nível baixo (-)	Ponto Central (o)	Nível Alto (+)
Percentual de Resíduo	5,0	12,5	20,0
Tempo de Cura	7,0	17,5	28,0

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

O número total de ensaios com o planejamento fatorial b^k , com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt) foi dado pela Equação 1:

$$n = 2^k + m \quad (1)$$

Em que:

2^k : número de pontos fatoriais (4)

m: número de replicações do ponto central (3)

Como o planejamento foi composto por 2 fatores (percentual de resíduo e tempo de cura) e 03 pontos centrais foram realizados 7 tratamentos.

A Tabela 9 apresenta a matriz do planejamento fatorial com adição de três pontos centrais.

Tabela 9 - Matriz de planejamento fatorial com adição de três pontos centrais

Tratamento	Nível do Fator %BOP	Nível do Fator tc	Fator %BOP	Fator tc	Variável Resposta (VR)
T ₁	-1	-1	5	7	Y1
T ₂	+1	-1	20	7	Y2
T ₃	-1	+1	5	28	Y3
T ₄	+1	+1	20	28	Y4
T ₅	0	0	12,5	17,5	Y5
T ₆	0	0	12,5	17,5	Y6
T ₇	0	0	12,5	17,5	Y7

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; VR: Variável resposta; y: Resposta do experimento.

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Como visto nas Tabelas 8 e 9, para o fator porcentagem de borra oleosa de petróleo, o ponto central foi 12,5% e para o fator tempo de cura, foi 17,5 dias. As variáveis respostas foram: resistência à compressão, capacidade de absorção de água, umidificação/secagem, demanda química de oxigênio, teor de óleos e graxas no líquido lixiviado e no líquido

solubilizado, teor de óleos e graxas em base seca e Cromo no líquido lixiviado e no líquido solubilizado.

A escolha dos níveis 5 e 20% de BOP, teve como objetivo ampliar os níveis, uma vez que Bandeira (2012) já havia estudado a eficiência de retenção de contaminantes, em material E/S usando como indicativo o teor de óleos e graxas, e a autora verificou que quando foi usado os fatores percentuais de borra com 10, 15 e 20% foi observado que a porcentagem de borra poderia influenciar nos resultados de óleos e graxas. Sendo assim, neste trabalho de pesquisa, ampliou-se os níveis para se obter combinações que otimizem a resposta. Desta forma, foi possível construir a matriz de sinais para todas as interações e assim, foi elaborada a matriz de coeficientes de contraste.

O planejamento fatorial com adição de PtCt foi usado para testar a linearidade. Nas análises que apresentaram curvatura na resposta, foi realizado o delineamento composto central rotacional (DCCR), com o objetivo de se encontrar o ponto ótimo entre o tempo de cura e a porcentagem de borra oleosa de petróleo. Dessa forma o número total de ensaios em um delineamento composto central rotacional (DCCR) baseado em um experimento fatorial completo é dado pela Equação 2:

$$n = 2^k + 2k + m$$

(2)

Em que:

2^k : número de pontos fatoriais (4)

$2k$: número de pontos axiais (4)

m : número de replicações do ponto central (3)

Como o planejamento teve 02 fatores, 03 pontos centrais, e 04 (quatro) pontos axiais foram realizados 11 tratamentos. Na Tabela 10 é apresentada a matriz de planejamento central composto (PCC) ou delineamento composto central rotacional (DCCR).

Tabela 10 - Matriz do planejamento composto central

Tratamento	Nível do Fator %BOP	Nível do Fator tc	Fator %Borra	Fator tc	Variável Resposta
T ₁	-1	-1	5,00	7,00	Y1
T ₂	+1	-1	20,00	7,00	Y2
T ₃	-1	+1	5,00	28,00	Y3
T ₄	+1	+1	20,00	28,00	Y4
T ₅	0	0	12,50	17,50	Y9
T ₆	0	0	12,50	17,50	Y10
T ₇	0	0	12,50	17,50	Y11
T ₈	-1,414	0	1,89	17,50	Y5
T ₉	1,414	0	23,11	17,50	Y6
T ₁₀	0	-1,414	12,50	2,65	Y7
T ₁₁	0	1,414	12,50	32,35	Y8

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; VR: Variável resposta; y:Resposta do experimento.

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Para verificar a validação do modelo, checar as respostas e verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA). No Apêndice B encontra-se a metodologia para a Análise Estatística (ANOVA), modelo para o planejamento fatorial com adição de ponto central, planejamento composto central e a metodologia de superfície de resposta (MSR).

3.3 CONFECÇÃO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS

Inicialmente foram confeccionadas matrizes cimentícias (MCs) com proporções de cimento:areia em quatro traços, adotando as proporções (1:1), (1:2), (1:3) e (1:4) e com tempo de cura de 7 dias. O objetivo foi selecionar o traço que apresentasse a menor quantidade de cimento para maior resistência à compressão. Estes dados serviram para selecionar o traço que foi utilizado para moldagem de todas as matrizes cimentícias. Os traços, assim como, as respectivas resistências a compressão, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resistência à compressão e traços para confecção das matrizes cimentícias

Traço	Cimento(g):Areia (g)	RC (kgf.cm⁻²)	RC (MPa)
(1:1)	(150:150)	24.360	23,8
(1:2)	(100:200)	23.220	22,8
(1:3)	(75:225)	11.530	11,3
(1:4)	(60:240)	10.900	10,7

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

O traço selecionado para ser usado para confecção das matrizes cimentícias foi 1:2, uma vez que, este traço apresentou uma resistência à compressão próxima do traço 1:1, mais com menor massa de cimento utilizada. A escolha deste traço diminui o custo da operação e não compromete a resistência do material.

Após a escolha do traço 1:2 foram determinadas as proporções de cimento, areia e BOP para os pontos dos planejamentos experimentais (fatorial com adição de 3 pontos centrais e o planejamento composto central). A Tabela 12 apresenta a massa de cimento, areia e borra oleosa de petróleo, assim como a proporção dos mesmos para os pontos do planejamento experimental.

Tabela 12 - Traços para confecção das matrizes cimentícias

Tatamento	Massa (g)					Relação A/C (ml)	Traço (CPC:Areia:BOP)
	CPC	Areia	Argamassa*	BOP	MC		
Fatorial (5,0% BOP)	109,25	218,5	327,75	17,25	345,0	0,48	(1:2:0,158)
Fatorial (20% BOP)	92,0	184,0	276,0	69,0	345,0	0,43	(1:2:0,75)
Axial (1,89% BOP)	112,83	225,65	338,48	6,52	345,0	0,50	(1:2:0,06)
Axial (23,11% BOP)	88,42	176,85	265,27	79,73	345,0	0,38	(1:2:0,90)
Centrais (12,5% BOP)	100,62	201,25	301,87	43,13	345,0	0,45	(1:2:0,43)

*(cimento + areia) sem água

LEGENDA – %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; MC: Matriz cimentícia; A/C: Água/Cimento; CPC: Cimento Portland Composto.

Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Para a preparação das matrizes cimentícias foram considerados os traços da Tabela 12 assim como os aspectos propostos por Brito (2009). Estes aspectos estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório, conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Aspectos operacionais para confecção das matrizes cimentícias

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	entre 50 a 100 %
Temperatura do laboratório	24 ± 4 °C

Fonte: Adaptado de Brito (2009)

As matrizes cimentícias foram preparadas seguindo as etapas abaixo (BRITO, 2009):

- a) Inicialmente os aglomerantes e a borra oleosa de petróleo (contaminante) foram pesados separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01 g (Figura 3a);
- b) O aglomerante e contaminante foram misturados com velocidade baixa por dois minutos, registrando a hora em que o aglomerante foi posto em contato com a água de mistura. A partir do contato entre os aglomerantes com água foi iniciada a contagem do tempo de preparação das matrizes cimentícias (Figura 3b);
- c) Após o contaminante e aglomerante serem homogeneizados em presença de água, de forma a se obter uma massa homogênea, a mesma foi colocada no interior do molde cilíndrico e então foi compactada para que se evitasse a formação de vazios no interior do molde (Figura 3c);
- d) Em seguida essa massa permaneceu em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta e posterior desmolde. Foi colocado sobre o molde cilíndrico uma placa de vidro retangular de 70 mm por 100 mm de aresta e de 5 mm de espessura para evitar perda de água por evaporação (Figura 3d).

- e) O tempo de preparo da amostra foi relacionado com o tempo compreendido entre a adição dos aglomerante e contaminante e a realização do ensaio.
- f) A matriz cimentícia permaneceu em repouso seguindo o tempo de cura do planejamento experimental (Figura 3e).

Figura 3 - Confeção das matrizes cimentícias



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2015).

Durante a confecção das matrizes cimentícias, a temperatura ambiente e a umidade relativa foram registradas para verificar se estavam dentro da faixa estabelecida no Protocolo, segundo Brito (2009).

3.4 AVALIAÇÃO DO MATERIAL ESTABILIZADO POR SOLIDIFICAÇÃO: INTEGRIDADE E DURABILIDADE

Para avaliar os critérios de integridade e durabilidade do material E/S as matrizes cimentícias foram utilizadas na forma monolítica, ou seja, inteiras, sem quebras ou rupturas, na forma e nas medidas indicadas pela ABNT (1996) - NBR 7215. Os critérios de integridade

e durabilidade incluem: resistência à compressão (RC), umidificação e secagem (U/S) e capacidade de absorção de água (CAA).

3.4.1 Resistência à compressão (RC)

A análise de resistência à compressão (RC) foi realizada conforme ABNT (1996) - NBR 7215. Este ensaio foi usado para verificar a capacidade do material E/S em resistir a diferentes cargas de compressão mecânica.

No ensaio de RC foi utilizada matrizes cimentícias cilíndricas de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, em que as mesmas foram postos diretamente sobre o prato inferior da prensa de maneira que ficou centrado em relação ao eixo de carregamento (Figura 4). A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão a matriz cimentícia, foi equivalente a $0,25 \pm 0,05$ MPa/s. A equação que foi usada para determinar a medida da resistência à compressão das matrizes cimentícias encontra-se no Apêndice C.

Figura 4 - Dinamômetro para ensaio de resistência à compressão



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2015).

3.4.2 Umidificação/Secagem (U/S)

O ensaio de umidificação/secagem (U/S) consistiu 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, visando avaliar a durabilidade em longo prazo e a perda de massa após sucessivos períodos de umidificação/secagem. O ensaio foi realizado de acordo com o procedimento recomendado pelo Wastewater Technology Center – (WTC, 1991) (Procedimento descrito no Apêndice C).

3.4.3 Capacidade de Absorção de Água (CAA)

O ensaio de capacidade de absorção de água (CAA) foi realizado conforme ABNT (1987) – NBR 9778: “Argamassa e concreto endurecidos: Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica”, que avalia a porosidade do material endurecido ou E/S. O ensaio foi realizado com matrizes cimentícias condicionadas em estufa a 103°C e com uma relação líquido/sólido (L/S) de 10:1. Após pesagem das matrizes cimentícias as mesmas foram enviados para estufa a 103°C por 24 horas. Posteriormente foram imersas em água a 23°C por períodos de 24, 48 e 72 horas. O resultado foi expresso em porcentagem (%) conhecendo-se a massa da matriz cimentícia após saturação em água e a massa da matriz cimentícia seca em estufa.

3.5 LEVANTAMENTO DE DADOS DE LIMITES MÁXIMOS PERMITIDOS DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, ÓLEOS E GRAXAS E CROMO

Foi realizada uma pesquisa, dos limites máximos permissíveis de demanda química de oxigênio, óleos e graxas e Cromo na água potável e em efluentes para descarte, no Brasil e nos países: China, Índia, Estados Unidos, Japão, Alemanha, França e Portugal. Estes limites estão apresentados na Tabela 6 (página 49) e foram determinadas com base nas seguintes normas, resoluções, portarias e referências:

- RESOLUÇÃO CONAMA N° 430, de 13 de Maio de 2011 (Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.)

- RESOLUÇÃO ARSAE-MG N° 015, de 24 de janeiro de 2012 (Homologa a Norma Técnica T.187/4 – Lançamento de Efluentes não domésticos no sistema de esgotamento sanitário da Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA MG.)
- RESOLUÇÃO COMDEMA N° 034/2012, de 27 de Julho de 2012 (Estabelece Normas e padrões para qualidade das águas, condições para lançamentos de efluentes e dá outras providências)
- PORTARIA N°154, de 22 de Julho de 2002 (DOE - 01.10.200) – Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) (Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras).
- Resolução CONSEMA N° 128/2006, de 07 de Dezembro de 2006 (Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no estado do Rio Grande do Sul).
- MINISTRY OF THE ENVIRONMENT GOVERNMENT OF JAPAN (Okada M, Peterson SA.(2000): “Water Pollution Control Policy and Management: the Japanese Experience”. Gyosei, Japan, 287pp.)
- U.S. EPA. Water Quality Standards Handbook. 1983. Washington, DC.
- MINISTÉRIO DO AMBIENTE, ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E ENERGIA. Lisboa. Decreto-Lei N° 236/98, de 1 de Agosto.
- NATIONAL EFFLUENT STANDARDS. Water Pollution Control Technology in JAPAN - 05 de Outubro de 2004.
- GOVERNMENT OF INDIA. NATIONAL WATER MISSION. Under National Action Plan on Climate Change. COMPREHENSIVE MISSION DOCUMENT. Volume – II. New Delhi, December 2008.
- NATIONAL STANDARD OF THE PEOPLE’S REPUBLIC OF CHINA. GB 5749-2006. Standards for Drinking Water Quality. Implementation July.1st, 2007.
- JORF n°52 du 3 mars 1998 page 3247. Decreto de 2 de Fevereiro de 1998, sobre os direitos niveladores e consumo de água, bem como questões de todos os tipos de instalações classificadas para a proteção do meio ambiente sujeito a uma autorização.
- BGBl. I S. 1474. Regulamento sobre os requisitos para a descarga de águas residuais.
- WHO, 1984, Guidelines for drinking quality recommendations, World Health Organization.

3.6 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

O ensaio de lixiviação foi utilizado para realizar, a partir do extrato lixiviado, as análises de DQO, O&G e determinação de metais. Os dados de metais foram comparados com os requisitos exigidos. Esses requisitos estão fixados no Anexo F da ABNT NBR 10004, 2004: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação e pela NT – 202 R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos e na resolução CONAMA Nº 430, 2011. Visando classificar os resíduos como classe I – perigosos e classe II – não perigosos (ABNT, 2004 – NBR 10.004).

A Figura 5 apresenta a vista frontal do aparelho rotativo de frascos que foi utilizado no experimento. A metodologia para obtenção do extrato lixiviado está descrita no anexo A.

Figura 5 - Aparelho rotativo de frascos para lixiviação



Fonte: Autor (2015).

3.7 AVALIAÇÃO AMBIENTAL: ÓLEOS E GRAXAS, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, DETERMINAÇÃO DE CROMO

a) Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O procedimento adotado para determinação da demanda química de oxigênio seguiu as recomendações propostas pela American Public Health Association - APHA (2005): método do refluxo fechado. A metodologia de preparação da solução digestora, solução

catalisadora e solução padrão de sulfato ferroso amoniacal 0,025 N, que foram usadas na análise de DQO, encontram-se no Anexo B. E a descrição do ensaio para determinação de DQO está exposta no Apêndice C.

b) Teor de Óleos e Graxas a partir do Extrato Lixiviado

Foi utilizado o procedimento do Método A (gravimétrico) da Companhia e Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB L5.142 aplicado a águas naturais (de abastecimento, de rios e de represas), em que a quantidade de poluentes é aparentemente pequena. O procedimento é descrito no Apêndice C.

A Figura 6 apresenta o funil de separação e o sistema manta aquecedora – destilador, usados nas etapas de determinação do teor de óleos e graxas.

Figura 6 - Funil de separação (a) e sistema manta aquecedora – destilador (b)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2015).

c) Determinação do Metal Cromo

A determinação do metal Cromo foi realizada no líquido lixiviado das matrizes cimentícias. A concentração dos metais foi determinada num espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimadzu Modelo AA – 6800.

3.8 SOLUBILIZAÇÃO

O teste de solubilização, que foi adotado, é o descrito pela norma ABNT NBR: 10.006:2004 (Anexo A). No filtrado (extrato solubilizado) a concentração dos metais foi determinada num espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimadzu Modelo AA – 6800.

3.9 TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (O&G) EM BASE SECA

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. Foi utilizado o Procedimento do Método C da extração em Soxhlet, modificado - CETESB L5.142, o qual se aplica a lodos e outras amostras sólidas ou semi-sólidas. O procedimento da análise é descrito no Apêndice C.

3.10 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS

As matrizes cimentícias foram caracterizadas a partir de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e análises termogravimétricas (TGA).

3.10.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), para isto utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura modelo SSX-550 da marca Shimadzu. Antes de serem analisadas através do MEV as amostras foram submetidas ao processo de metalização, devido à baixa condutividade que estes materiais possuem. Nesse processo as superfícies das amostras foram recobertas com uma película de ouro.

3.10.2 Difração de Raios-X (DRX)

O objetivo da análise das matrizes cimentícias por Difração de Raios-X (DRX) foi a detecção de fases mineralógicas que possam ter sido modificadas devido a adição da borra oleosa de petróleo. As amostras extraídas da matriz cimentícia do ensaio de resistência à compressão foram coletadas, trituradas e peneiradas até a granulometria de 75 μm . Em seguida foram analisadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ de 10 $^\circ$ a 80 $^\circ$.

3.10.3 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas tiveram como objetivo caracterizar as amostras das matrizes cimentícias através das curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG). As amostras foram analisadas em um analisador térmico simultâneo TGA/DTA/DSC da marca TA Instruments, modelo Q600. Os ensaios foram executados em cadinho de alumina, com uma massa de amostra em torno de 3 mg em atmosfera inerte de N_2 (25 ml min^{-1}), taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$. A temperatura da análise foi realizada partindo da temperatura ambiente até 1000 $^\circ\text{C}$. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Termoanálises do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA).

3.11 EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO NA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO E BALANÇO DE MASSA

3.11.1 Eficiência de Retenção dos Contaminantes

A retenção dos contaminantes foi determinada em função das massas e concentrações dos resíduos e aglomerantes conforme a Equação 3. O objetivo foi, avaliar e comparar, se as massas dos agentes influenciaram na eficiência de retenção dos contaminantes (Brito, 2007):

$$[X]_{\text{Eficiência Retenção(\%)}} = \left[1 - \left(1 + \frac{RS}{Aglom} \right) \cdot \frac{[y]_{\text{Tratado}}}{[z]_{\text{Bruto}}} \right] \times 100 \quad (3)$$

Em que:

X : Eficiência de retenção (%)

RS: Massa do resíduo sintético ou contaminante (Kg)

Aglom. : Massa do aglomerante (Kg)

[y]_{Tratado}: Concentração do extrato lixiviado do material tratado (mg.kg⁻¹)

[z]_{Bruto} : Concentração do extrato lixiviado do resíduo bruto (mg.kg⁻¹)

3.11.2 Balanço de massa dos Contaminantes

O balanço de massa foi realizado para determinar a atenuação em cada tratamento após a estabilização por solidificação 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 Equação 4:

$$\text{Massa (Atenuada)} = \text{Massa (Aplicada)} - \text{Massa (Lixiviada)} \quad (4)$$

Em que:

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

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

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados referentes à classificação e caracterização do cimento Portland composto e borra oleosa de petróleo, os resultados de todos os ensaios realizados nas matrizes cimentícias, assim como os limites máximos permitidos indicados nesta pesquisa para demanda química de oxigênio e óleos e graxas, análise estatística e as superfícies de resposta obtidas, assim como os percentuais de borra oleosa de petróleo e tempo de cura que geraram as respostas otimizadas para cada parâmetro analisado. Também estão apresentados os custos para o tratamento da borra oleosa de petróleo usando a estabilização por solidificação e as rotas de destinação para estes materiais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO E DO AGLOMERANTE (CIMENTO PORTLAND COMUM) E CURVA GRANULOMÉTRICA DA AREIA

A caracterização do resíduo borra oleosa de petróleo teve por objetivo obter informação referente ao seu aspecto físico-químico. Na Tabela 14 estão apresentados os valores de umidade, sólidos e suas frações e pH da borra oleosa de petróleo e do cimento Portland.

Tabela 14 - Caracterização físico-química da borra oleosa de petróleo e do cimento portland

Parâmetros	BOP	CPC
Teor de Umidade	34,75%	0,36%
Sólidos Totais	65,25%	99,62%
Sólidos Totais Fixos*	66,83%	98,96%
Sólidos Totais Voláteis*	33,17%	1,04%
pH	7,78	12,36

*Relativo aos sólidos totais.

LEGENDA – %BOP: Porcentagem de Borra Oleosa de Petróleo; CPC: Cimento Portland Composto; pH: Potencial Hidrogeniônico.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O teor de sólidos totais da borra oleosa de petróleo foi de 65,25%. Este valor indica que a borra oleosa de petróleo apresenta elevada massa orgânica a ser tratada. Do total de sólidos totais presentes na massa da BOP, 66,83% representam material inorgânico e 33,17% material orgânico ou substância que se volatiliza a temperaturas inferiores a 550⁰ C. Este material orgânico representado pelos sólidos voláteis, são hidrocarbonetos que volatilizam à temperatura de 550°C.

O teor de sólidos fixos foi de 66,83% para a BOP, isto indica a presença de materiais inertes, uma vez que a borra oleosa é constituída entre outros componentes por sedimentos, tais como mistura de argila e sílica (Heidarzadeh et al., 2010). O teor de umidade da BOP foi 34,75% de umidade. Não é desejável para aplicação do processo de estabilização por solidificação que o resíduo apresente uma quantidade elevada de água, pois um excesso da mesma pode dificultar as reações entre os agentes solidificantes e a borra oleosa de petróleo. O pH da borra oleosa de petróleo apresentou um valor igual a 7,78.

O cimento apresentou 99,62% de sólidos totais e 98,96% de sólidos totais fixos, esta quantidade elevada está relacionada à composição química do aglomerante. O cimento apresenta menos que 1% de umidade.

Na Tabela 15 encontram-se os resultados da classificação do cimento Portland e da borra oleosa de petróleo, o qual foi tomado uma amostra pontual e realizado o ensaio de lixiviação. O objetivo deste ensaio foi determinar as características de lixiviação de contaminantes no cimento Portland e na borra oleosa. Também se encontra na Tabela 15 os valores de DQO e óleos e graxas (do líquido lixiviado e em base seca) da BOP, assim como, os metais e seus valores quantificados em mg.L⁻¹, e o limite máximo permissível (LMP) para cada metal.

Tabela 15 - Classificação da borra oleosa de petróleo e do Cimento Portland CII-F-32

Metal	Valor (mg.L ⁻¹)		Valor (mg.L ⁻¹)
	Borra oleosa de petróleo	Cimento Portland CII-F-32	Limite Máximo Permissível
Níquel	0,170	0,088	2,0 ⁽²⁾
Cádmio	0,031	0,011	0,5 ⁽¹⁾
Cobre	0,140	0,078	1,0 ⁽²⁾
Cromo	8,270	0,700	5,0 ⁽¹⁾
Zinco	0,790	0,110	5,0 ⁽²⁾
Cobalto	0,130	0,049	1,0 ⁽³⁾
Chumbo	0,400	0,210	1,0 ⁽¹⁾
DQO (mgO₂.L⁻¹)	5000,00	-	1000
O&G (mg.L⁻¹)	49,000	-	100
O&G (%)	14,800	-	10 ⁽⁴⁾

LEGENDA - ⁽¹⁾Anexo F da ABNT NBR 10004, 2004: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação; ⁽²⁾RESOLUÇÃO CONAMA N° 430, 2011; ⁽³⁾NT – 202 R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos; FEEMA – RJ (DZ 1311,1994): Para ser disposto em aterros sanitários.

Fonte: Dados da Pesquisa (2015).

Na Tabela 15, observa-se que, para o extrato lixiviado da borra oleosa de petróleo, todas as concentrações de metais, com exceção do Cromo, apresentaram uma concentração abaixo dos limites fixados pelas normas ABNT NBR 10004 (2004), Resolução CONAMA N° 430 (2011) e pela norma técnica da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA (1986).

O extrato lixiviado da BOP apresentou uma concentração do metal Cromo de 8,27 mg.L⁻¹. Segundo a norma ABNT NBR 10004 (2004) o teor máximo no extrato lixiviado do metal Cromo deve ser 5,0 mg.L⁻¹. Uma vez que a BOP apontou uma concentração maior que a estabelecida, esta é classificada como resíduo perigoso, pertencendo a Classe I. A determinação da concentração de metais no extrato lixiviado do cimento Portland indica concentrações baixas dos metais comparadas aos limites fixados.

A borra oleosa bruta apresentou uma concentração de DQO igual a 5000,00 mg.L⁻¹, este valor está acima do LMP indicado nesta pesquisa, que é de 1000 mg.L⁻¹. Sendo assim, este resíduo também é classificado, como perigoso através do valor de DQO, por está acima do limite máximo permissível.

Na Tabela 16 estão apresentados os dados referentes à composição elementar da fração inorgânica da borra oleosa de petróleo, obtido pela análise de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).

Tabela 16 - Composição química do resíduo borra oleosa de petróleo (% em peso)

CaO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO	Cl	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	BaO	TiO ₂	ZnO
30.6	21.8	11.8	10.1	6.7	5.8	3.9	2.6	1.5	1.3	1.0	0.6	0.6	0.4

Fonte: Dados da Pesquisa (2015).

Como visto na Tabela 16, verifica-se que o resíduo borra oleosa de petróleo apresentou 21.8% de óxido de Cromo, este resultado também é confirmado nos resultados da Tabela 15, onde o ensaio de lixiviação apresentou uma quantidade expressiva de Cromo, corroborando com a classificação da borra oleosa de petróleo como um resíduo perigoso. Também é observado que a BOP expressa uma maior quantidade de óxido na forma óxido de Cálcio (CaO), Óxido de Alumínio (Al₂O₃) e Óxido de Silício (SiO₂). A presença expressiva desses óxidos é em virtude da borra de petróleo usada neste trabalho de pesquisa, apresentar em sua composição uma quantidade significativa de areia. Pinheiro e Holanda (2013) e Monteiro et al., (2007) caracterizaram um resíduo oleosa e também observaram a presença desses óxidos.

A Tabela 17 apresenta a distribuição granulométrica da areia utilizada neste trabalho de pesquisa.

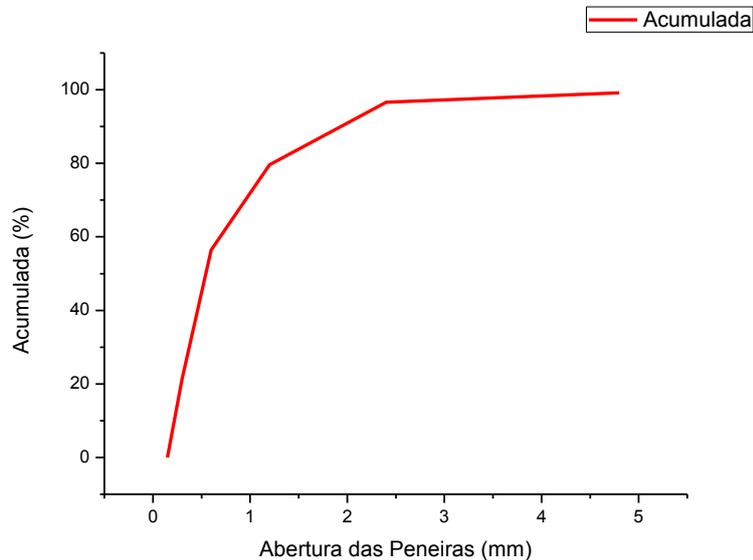
Tabela 17 - Distribuição granulométrica da areia utilizada

Peneiramento						
Peneira	Material Retido			% que Passa da Amostra Total	Peneira (mm)	
	Peso (g)	% Amostra Total	%Acumulada			
N ^o 4	8,0	0,8	0,8	99,2	4,8	
N ^o 8	26,0	2,6	3,4	96,6	2,4	
N ^o 16	170,0	17,0	20,4	79,6	1,2	
N ^o 30	232,0	23,2	43,6	56,4	0,6	
N ^o 50	350,0	35,0	78,6	21,4	0,30	
N ^o 100	214,0	21,4	100	0	0,15	

Fonte: Dados da Pesquisa (2015).

O Gráfico 3 apresenta a curva granulométrica da areia utilizada na confecção das matrizes cimentícias.

Gráfico 3 - Curva granulométrica da areia



Fonte: Dados da Pesquisa (2015).

A areia apresentou um módulo de finura igual a 2,46 o que a define como uma areia de granulometria média pertencendo a zona ótima segundo a ABNT NBR 7211 (2005).

4.2 AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE E DURABILIDADE DOS MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de integridade e durabilidade. Para ser considerado aprovado nestes critérios, o material deverá ser aprovado nos ensaios de resistência à compressão, umidificação e secagem e capacidade de absorção de água.

4.2.1 Resistência à compressão

A Tabela 18 apresenta os resultados do ensaio de resistência à compressão relativa aos 7 tratamentos do planejamento fatorial com adição de 3 pontos centrais.

Tabela 18 - Resposta do ensaio de resistência à compressão (MPa)

Tratamento	Fator % BOP (real)	Fator Tempo (real)	Variável Resposta RC (MPa)
T ₁	5	7	19,8
T ₂	20	7	10,7
T ₃	5	28	11,9
T ₄	20	28	11,5
T ₅	12,5	17,5	14,5
T ₆	12,5	17,5	13,9
T ₇	12,5	17,5	13,6

LEGENDA - T: Tratamento; %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo;
RC: Resistência à Compressão.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

No planejamento experimental fatorial com adição de pontos centrais, constata-se na Tabela 18, que todos os tratamentos do planejamento, apresentaram resistência à compressão superior a 1 MPa, sendo assim, estes materiais poderão ter diversas utilizações, como materiais de base e cobertura em obras de pavimentação e como material de construção civil, tais como: confecção de tijolos, blocos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural. Assim como, poderá ser classificado como material E/S, uma vez que, um dos requisitos para ser classificado como material E/S, é que o material apresente um valor de RC superiores a 1 MPa. Vale ressaltar ainda que, para ser considerado estabilizado por solidificação o material deverá ser aprovado, além do ensaio de RC, nos ensaios de capacidade de absorção de água e umidificação e secagem, e também deverá ser aprovado nos ensaios de lixiviação e solubilização (BRITO, 2007).

A maior resistência à compressão obtida, foi a do corpo de prova correspondente ao Tratamento 1, em que foi adicionado 5% de BOP.

Observa-se que, os maiores valores para resistência à compressão foram obtidos quando se utilizou uma menor porcentagem de borra oleosa, este resultado também foi observado por Patel e Pandey (2012) ao avaliar blocos em termos de resistência à compressão, os autores observaram que à medida que a porcentagem de lodo químico foi aumentando nos blocos cimento-lama, a resistência à compressão foi diminuindo.

Os autores argumentaram que a diminuição da resistência à compressão pode ser devido à presença de certos compostos, como os sais de zinco e de chumbo nas lamas, que

pode ter um efeito prejudicial sobre as reações de hidratação responsáveis pelo desenvolvimento da resistência. Esses compostos conduzem à formação de uma membrana em torno de partículas de cimento com a precipitação de hexahidroxodizincato de cálcio dihidratado ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que podem impedir o transporte de água e de íons necessário para a hidratação do cimento. Este retardo de hidratação do cimento provoca uma diminuição do desenvolvimento da resistência.

Para a estabilização por solidificação de resíduos com orgânicos, Voudrias e Karamalidis (2007) indicam que os componentes orgânicos de resíduos perigosos interferem na resistência dos materiais. Segundo o autor, quando são misturados com cimento, os orgânicos afetam a cinética de hidratação do cimento, retardando as reações através da formação de uma película de proteção em torno dos grãos de cimento, impedindo a formação de hidróxido de cálcio e acelerando a reação de modificação do coloidal C-S-H (C: CaO, S:SiO₂, H:H₂O), um gel precipitado nos primeiros estágios na fase inicial em torno dos grãos de cimento, causando uma hidratação inadequada.

Na Tabela 19 estão apresentados os coeficientes do modelo linear obtidos para resistência à compressão ao nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).

Tabela 19 - Coeficientes do modelo linear para resistência à compressão

Termo	Coeficiente	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
β_0 (média)	13,475	0,000	Sig.
β_1 (%BOP)	-2,375	0,009	Sig.
β_2 (tc)	-1,775	0,016	Sig.
β_3 (%BOP _{xtc})	2,175	0,011	Sig.
β_4 (Ct Pt)	0,525	0,272	NS

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A Tabela 19 indica que os fatores porcentagem de BOP, tempo de cura e interação entre os fatores foram significativo ao nível de 95%, ou seja, o valor p foi menor que 0,05. Neste caso, os coeficientes que entram no modelo são: média geral do modelo (β_0 (média)), β_1 (% de BOP), β_2 (tc) e β_3 (%BOPx tc), que foram significativos. O modelo obtido está apresentado na Equação 5.

$$\hat{RC}(\text{MPa}) = 13,47 - 2,37\% \text{BOP} - 1,77 \text{TC} + 2,17\% \times \text{tc} \quad (5)$$

Em que:

RC: Resistência à compressão

% : Percentual de borra oleosa de petróleo

tc: Tempo de cura da matriz cimentícia

A Tabela 20 apresenta o resultado da análise de variância para a resistência à compressão.

Tabela 20 - Análise de variância (ANOVA): resistência à compressão (MPa)

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
Efeito principal	2	35,16	17,58	0,012	Sig.
% BOP	1	22,56	22,56	0,009	Sig.
tc	1	12,60	12,60	0,016	Sig.
Interação	1	18,92	18,92	0,011	Sig.
Curvatura	1	0,47	0,47	0,272	NS
Puro Erro	2	0,42	0,21		
Total	6	54,98			
$R^2 = 97,71\%$		$R_{max.}^2 = 99,24\%$		$R = 0,99$	

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; Valor p : $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

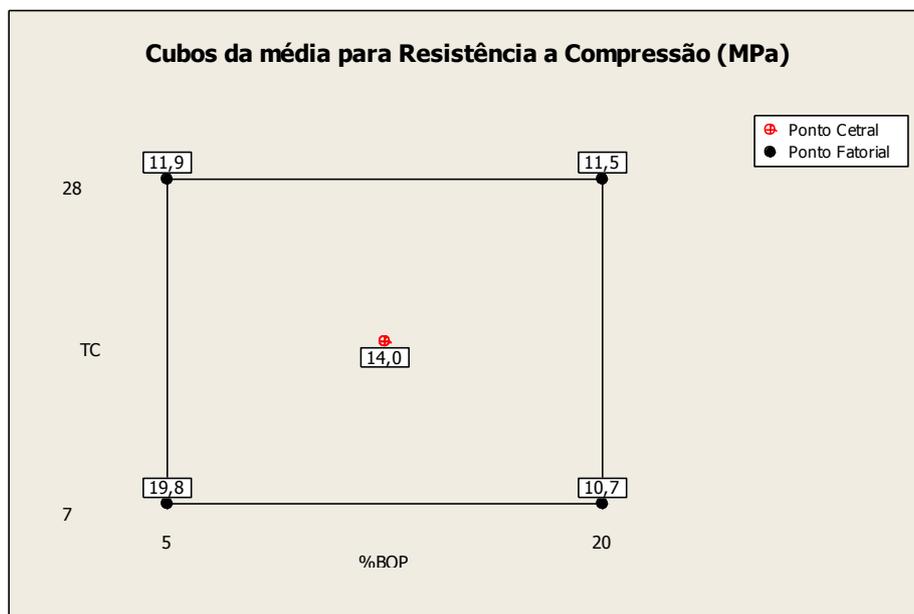
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Na Tabela 20 o fator porcentagem de borra oleosa de petróleo, tempo de cura e interação entre os fatores como significativos ao nível de 5% de probabilidade, ou seja, apresentaram um valor p menor que o nível de significância adotado, o qual foi 5%. No entanto, a curvatura não foi significativa, indicando que o modelo a ser adota é o modelo linear.

O modelo de primeiro grau ajustado foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2) que foi igual a 97,71%. Significa dizer que 97,71% dos dados são explicados pelo modelo. A porcentagem máxima explicável (R^2_{max}) foi de apenas 99,24%. Como o erro puro foi pequeno (0,42) praticamente não ocorreu erro ao acaso no processo.

O Gráfico 4 apresenta as respostas do planejamento fatorial com adição de 3 pontos centrais, sendo as combinações dos fatores: 5% e 20% de BOP e tempo de cura 7 e 28 dias e os pontos centrais: 12,5% de BOP e 17,4 dias de tempo de cura.

Gráfico 4 - Cubo com os valores da RC com níveis dos fatores



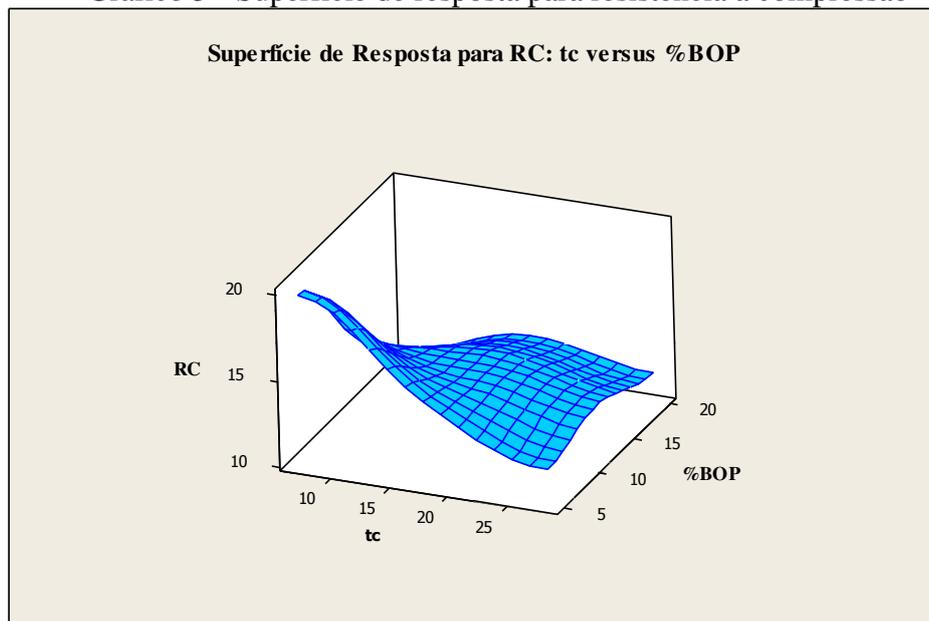
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Verifica-se no Gráfico 4 a melhor resposta para a resistência à compressão, onde a mesma está no vértice referente ao tratamento T_1 , relativo a matriz cimentícia incorporado com 5% de BOP e tempo de cura de 7 dias, o qual apresentou uma RC igual a 19,8 MPa. No vértice a esquerda do gráfico e na parte superior encontra-se o T_3 , onde esta matriz cimentícia foi incorporada com a mesma porcentagem de BOP do T_1 , no entanto, seu tempo de cura foi de 28 dias. A RC referente ao T_3 foi de 11,9 MPa. Como observado no Gráfico 4, Para 20 % de BOP e 7 dias de tempo de cura a RC foi 10,7 MPa. E para 20 % de BOP e 28 dias de tempo de cura a resistência à compressão foi de 11,5 MPa. Esta aumento de RC com o aumento do tempo de cura é esperada pois, a hidratação das matrizes exige um certo período para permitir a difusão de moléculas de água nos poros dos materiais de cimento para formar CSH necessário para a formação de força (YIN, ALI e LIM, 2008).

A maior RC observada posteriormente ao T_1 foi relativa as matrizes cimentícias do ponto central, o qual foi incorporado 12,5% de BOP e curado a 17,5 dias, o mesmo apresentou uma RC média de 14,0 MPa.

O Gráfico 5 apresenta a superfície de resposta para o ensaio de RC para os níveis dos fatores porcentagem de BOP e tempo de cura.

Gráfico 5 - Superfície de resposta para resistência à compressão

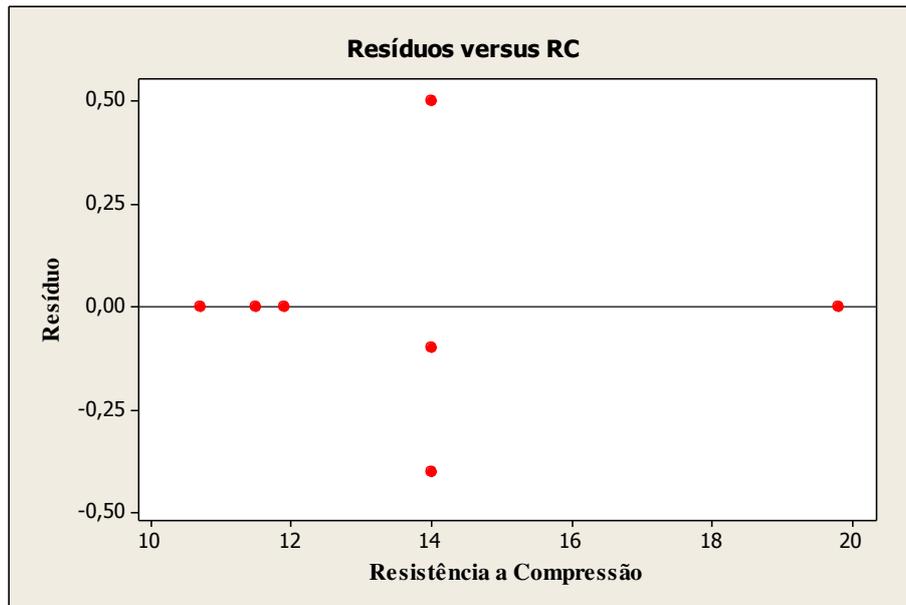


Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Observa-se no Gráfico 5 que as maiores respostas para resistência à compressão são encontradas quando forem utilizadas as menores porcentagem de %BOP. E as menores respostas se encontra quando forem incorporadas as maiores porcentagem de resíduo. Resultado este também observado por Wang et. al., (2015), o autor verificou que os valores mais baixos observados de RC podem ser resultado do teor mais elevado de contaminantes orgânicos no solo.

O Gráfico 6, apresenta os resíduos contra os valores ajustados para a resistência à compressão.

Gráfico 6 - Resíduos contra os valores ajustados para a resistência à compressão



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Com relação ao Gráfico de resíduos, observa-se que os valores ajustados e os resíduos seguem uma distribuição normal e aleatória, ou seja, os resíduos se distribuem aleatoriamente em torno da média zero. Neste sentido, o gráfico de resíduos indica que o modelo linear está adequado, pois, os resíduos caem numa faixa ente -0,40 e +0,50.

Na Tabela 21 é apresentado novos níveis para os fatores % BOP e tempo de cura. O objetivo de propor estes novos níveis é alcançar o ponto ótimo do processo de E/S para RC. Para isto, realizam-se tratamentos com esses níveis até que se obtenha a melhor resposta.

Tabela 21 - Níveis para otimização do processo

Passos	Variáveis Codificadas		Variáveis originais	
	x_1	x_2	ξ_1	ξ_2
<i>Origem</i>	0	0	12,5	17,5
Δ	1	0,746835	1	0,747
<i>Origem</i> - Δ	-1	-0,74684	11,5	16,753
<i>Origem</i> - 2 Δ	-2	-1,49367	10,5	16,006
<i>Origem</i> - 3 Δ	-2	-2,24051	9,5	15,26
<i>Origem</i> - 4 Δ	-4	-2,98734	8,5	14,513
<i>origem</i> - 5 Δ	-5	-3,73418	7,5	13,766
.
.
.
<i>origem</i> - 12 Δ	-12	-8,96203	0,5	8,538

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Os dados da Tabela 21 foram obtidos a partir do método de máxima inclinação descendente (MID) e com o auxílio da Equação 5. A hipótese usada neste método é percorrer na direção e no sentido que ocorra um aumento da resistência à compressão, um caminho ao longo da direção de máxima inclinação descendente.

Com o planejamento fatorial mais adição de 3 pontos centrais, foi obtido o modelo, apresentado na Equação 6, exibido novamente abaixo:

$$\hat{RC}(\text{MPa}) = 13,47 - 2,37\% - 1,77\text{TC} + 2,17\% \times \text{TC} \quad (6)$$

A partir deste modelo é possível obter os valores estimados para resistência à compressão para os níveis maiores (BOP = +1 e tc = +1) e para o ponto central. Assim tem-se:

- No ponto central (BOP = 0 e tc = 0) encontra-se um valor estimado de RC igual a 13,47%.
- No nível alto (BOP = +1 e tc = +1) encontra-se um valor estimado de RC igual a 11,5 MPa.

Com base nesses resultados pode-se observar que ao se mover do centro do experimento (ponto central) para o nível alto, a RC diminui, sendo assim, o método de MID foi o mais indicado.

Como o objetivo é obter o ponto onde ocorre a maior RC, utilizou-se o método de máxima inclinação descendente. Também é possível, observar no Gráfico 4 (Cubo com os valores para RC com níveis dos fatores), que a variável resposta RC está aumentando de forma descendente e não ascendente.

A metodologia indica que, após se obter a melhor resposta, ou seja, o maior valor para RC deve-se continuar os testes com as matrizes dos respectivos pontos de %BOP e tc indicados pela Tabela 21, até ser observada uma redução nos valores de RC, neste momento os ensaios com estes novos níveis deve ser concluído, pois isto indica que já se passou pela região do ótimo.

4.2.2 Capacidade de Absorção de Água

Foram realizados experimentos a partir dos 7 tratamentos do planejamento fatorial com adição de 3 repetições no ponto central e com as respostas de CAA desses experimentos, foi realizada a análise de variância. A estatística indicou curvatura na resposta, como pode ser observado na Tabela 22.

Tabela 22 - Análise de variância (ANOVA): capacidade de absorção de água (%)

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
Efeito principal	2	4,57085	2,28543	0,029	Sig.
% BOP	1	4,51563	4,51563	0,015	NS
tc	1	0,05522	0,05522	0,463	Sig.
Interação	1	0,02102	0,02102	0,634	NS
Curvatura	1	3,47700	3,47700	0,019	Sig.
Puro Erro	2	0,13607	0,06803		
Total	6	8,20494			

$$R^2 = 98,34\% \quad R_{max.}^2 = 95,02\% \quad R = 0,991$$

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Na Tabela 22, a análise estatística indicou um valor p igual a 0,019, ou seja, menor que o nível de significância adotado (0,05). Sendo assim, buscou-se encontrar a região ótima do processo, para isso foi adicionado pontos axiais, utilizando assim, um planejamento composto central.

A Tabela 23 apresenta os resultados do ensaio de capacidade de absorção de água referente aos 11 tratamentos do planejamento composto central, onde a maior porcentagem de absorção de água foi de 16,36%, nesta matriz cimentícia foi incorporado 20 % de BOP e curada por 7 dias.

Tabela 23 - Resposta do ensaio de capacidade de absorção de água (%)

Tratamento	Fator % BOP	Fator Tempo	Variável Resposta CAA (%)
T ₁	5	7	14,09
T ₂	20	7	16,36
T ₃	5	28	14,00
T ₄	20	28	15,98
T ₅	12,5	17,5	13,49
T ₆	12,5	17,5	13,98
T ₇	12,5	17,5	13,58
T ₈	1,89	17,5	11,85
T ₉	23,11	17,5	15,19
T ₁₀	12,5	2,65	14,60
T ₁₁	12,5	32,35	13,92

LEGENDA - T: Tratamento; BOP: Borra oleosa de petróleo; CAA: capacidade de absorção de água.
 Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Para uma porcentagem de 12,0% de BOP com tempo de cura de 2,65 dias obteve-se uma CAA de 14,60%, com a mesma porcentagem de BOP e com tempo de cura de 17,5 dias, uma CAA de 15,19% e para 32,35 dias obteve-se 13,92% de CAA. Sendo assim, em conformidade com os dados obtidos, é possível observar que o tempo de cura não influenciou na capacidade de absorção de água.

A Tabela 23 mostra que o tratamento que apresentou menor absorção de água foi o referente a matriz cimentícia que foi incorporada com 1,89% de BOP e 17,5 dias de cura. E em conformidade com a literatura, possivelmente, o mesmo corresponderá ao maior ganho de resistência em relação aos outros tratamentos do planejamento composto central e menor capacidade de lixiviação dos contaminantes, pois segundo Lampris et al.; (2009) a alta porosidade também resulta num aumento da lixiviação dos produtos solidificados. Ainda assim, apesar de terem apresentado um aumento da capacidade de absorção com a incorporação da borra oleosa de petróleo, os 11 tratamentos, apresentaram CAA inferior a 40%, sendo assim, foram aprovados nos critérios de integridade e durabilidade. Sendo aprovados nos ensaios de lixiviação e solubilização, estes materiais, serão aprovados como E/S e poderão ser utilizados para diversos fins.

Na Tabela 23, com 17,5 dias de tempo de cura e 1,89% de BOP, obteve-se 11,85% de CAA, para 12,5% de BOP foi obtida uma CAA de 13,86% (média dos pontos centrais) e para 23,11% uma CAA de 15,19%, ou seja, quanto maior a porcentagem de borra oleosa de petróleo maior será a capacidade de absorção de água, sendo assim, observa-se que a porcentagem de BOP tem influência na CAA, o mesmo não é observado com o tempo de cura, que de acordo com os dados da Tabela 23, não apresenta influência na CAA. Resultado observado também por Leonard e Stegemann (2010), os autores observaram que a porosidade do material E/S não teve influência do tempo de cura da matriz e Mahllawy e Osman (2010) também observaram que a CAA aumenta com a quantidade de resíduo incorporado.

Na Tabela 24 estão apresentados os coeficientes do modelo obtido para a capacidade de absorção de água ao nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).

Tabela 24 - Coeficiente do modelo linear para capacidade de absorção de água

Termo	Coeficiente	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
β_0 (média)	14,1758	0,000	<i>Sig.</i>
β_1 (%BOP)	0,0667	0,010	<i>Sig.</i>
β_2 (tc)	-0,1937	0,552	<i>NS</i>
β_3 (%BOP ²)	0,0039	0,535	<i>NS</i>
β_4 (tc ²)	0,0054	0,137	<i>NS</i>
β_5 (%BOPx _{tc})	-9,20635E-04	0,862	<i>NS</i>

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Adotando-se um nível de significância de 5%, pode-se observar na Tabela 24, que os parâmetros tempo de cura, interação entre os fatores e coeficientes quadráticos apresentaram valor p maior que o estabelecido, não sendo considerado estatisticamente significativo. Neste sentido, apenas a média geral (β_0 (média)) e o fator % de BOP (β_1 (% de BOP)), que foram significativos, entram no modelo. Logo, o modelo estimado é dado pela Equação 7.

$$\hat{CAA} = 14,1758 + 0,0667(\%) \quad (7)$$

A Tabela 25 apresenta o resultado da análise de variância referente à capacidade de absorção de água.

Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA): capacidade de absorção de água (%)

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor F*	Valor P	Significância ($\alpha=0,05$)
% BOP	1	10,0654	10,0654	15,93	0,010	Sig.
tc	1	0,2562	0,2562	0,41	0,552	NS
Interação	1	0,0210	0,0210	0,03	0,862	NS
% BOP ²	1	0,0145	0,2801	0,44	0,535	NS
tc ²	1	1,9838	1,9838	3,14	0,137	NS
Resíduo	5	3,1589	0,6318			
Falta de Ajuste	3	3,0229	1,0076	14,81	0,064	Não Há Falta de Ajuste
Puro Erro	2	0,1361	0,0680			
Total	10	15,4999				
$R^2 = 79,62\%$		$R_{\max.}^2 = 59,24\%$		$R = 0,89$		

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; F*: Valor da estatística F; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Os dados apresentados na Tabela 25 indica que houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade apenas para o fator porcentagem de borra oleosa de petróleo, pois, o valor de p foi menor que 0,05, ou seja, existe diferença entre escolher o nível maior ou menor para a borra oleosa de petróleo, existindo esta diferença, então, pode-se dizer que o fator é significativo.

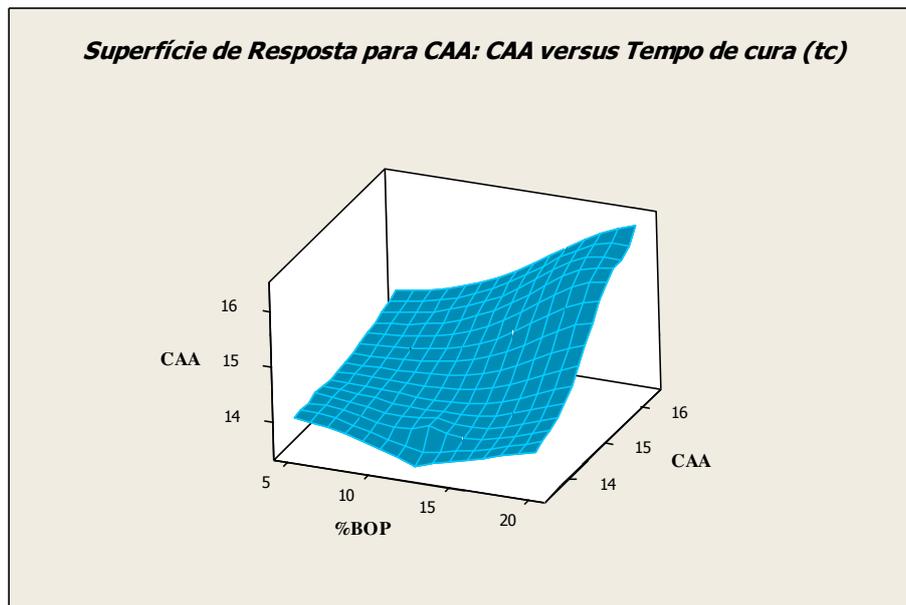
Apenas a porcentagem de BOP utilizado na elaboração das matrizes cimentícias, influencia na CAA do material E/S. Sendo assim, o resíduo borra oleosa pode ter induzido o corpo de prova a absorver água no interior do mesmo.

A variação explicável para o modelo foi igual a 59,24%, enquanto que a variação máxima explicável foi igual a 79,62%. O erro puro foi igual a 0,136, indicando uma pequena parcela de erro devido ao processo de estabilização por solidificação ou erros devido ao acaso.

Uma vez que as respostas de CAA do planejamento composto central não apresentaram efeito significativo para os efeitos quadráticos, o modelo que melhor representa a resposta para capacidade de absorção de água é o modelo linear.

O Gráfico 7 apresenta a superfície de resposta para CAA para os níveis do fator porcentagem de BOP.

Gráfico 7 – Superfície de Resposta Para CAA versus Tempo de Cura(tc)



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O comportamento do Gráfico 7 indica que quanto maior a porcentagem de borra oleosa incorporada maior foi a CAA. Com a adição no ponto central foi possível observar que há curvatura na região do gráfico e que apenas a %BOP foi significativo. Como a adição dos pontos indicou que há curvatura, foi realizada a adição de pontos axiais para verificar o ponto ótimo.

4.2.3 Umidificação/Secagem

A Tabela 26 apresenta os resultados do ensaio de umificação e secagem relativa aos 7 tratamentos do planejamento fatorial com adição de 3 pontos centrais.

Tabela 26 - Resposta do ensaio de umidificação e secagem

Tratamento	Fator %Borra	Fator Tempo de Cura	U/S (%)
T ₁	5	7	4,14
T ₂	20	7	6,39
T ₃	5	28	1,79
T ₄	20	28	3,97
T ₅	12,5	17,5	3,87
T ₆	12,5	17,5	4,03
T ₇	12,5	17,5	3,98

LEGENDA - T: Tratamento; BOP: Borra oleosa de petróleo; U/S: Umidificação e Secagem.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Todos os tratamentos foram aprovados no ensaio de U/S por estarem dentro do LMP, ou seja, inferior a 15% que, segundo BRITO (2007), as matrizes cimentícias para serem aprovadas neste ensaio, a perda em massa do material, após 6 ciclos de umidificação e secagem não deve ser superior a 15% em relação a sua massa inicial.

O melhor resultado foi obtido quando se utilizou 5% de BOP e 28 dias de tempo de cura, apresentando uma perda de massa de 1,79%. Já o pior resultado foi obtido quando se adicionou 20% de BOP e 7 dias de cura, apresentando assim uma perda de 6,39% da massa inicial.

Na Tabela 27 estão apresentados os coeficientes do modelo obtido para a capacidade de absorção de água ao nível de 95% de confiança.

Tabela 27 - Coeficiente do modelo linear para umidificação e secagem

Termo	Coeficiente	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
β_0 (média)	4,072	0,000	<i>Sig.</i>
β_1 (%BOP)	1,107	0,001	<i>Sig.</i>
β_2 (tc)	-1,193	0,001	<i>Sig.</i>
β_3 (%BOPx tc)	-0,018	0,711	<i>NS</i>
β_4 (CtPt)	-0,113	0,214	<i>NS</i>

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Com base nos resultados da Tabela 27, observa-se que os coeficientes % BOP e tempo de cura foram significativos, apresentando um valor de p igual a 0,001 para a % BOP e para tempo de cura, que é menor do que o nível de significância adotado (0,05). Sendo assim, o modelo obtido está apresentado na Equação 8.

$$\hat{U/S} (\%) = 4,072 + 1,107 \% - 1,193 TC \quad (8)$$

A Tabela 28 apresenta o resultado da análise de variância para a Umidificação e Secagem baseado nos resultados apresentados na Tabela 26.

Tabela 28 - Análise de variância (ANOVA): umidificação e secagem (%)

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor <i>p</i>	Significância ($\alpha=0,05$)
Efeito principal	2	10,5944	5,29722	0,001	Sig.
% BOP	1	4,9062	4,90622	0,001	Sig.
tc	1	5,6882	5,68822	0,001	Sig.
Interação	1	0,0012	0,00123	0,711	NS
Curvatura	1	0,0217	0,02170	0,214	NS
Puro Erro	2	0,0134	0,00670		
Total	6	10,6308			

$$R^2 = 99,87\% \quad R_{max.}^2 = 99,62\% \quad R = 0,999$$

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; Valor *p*: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

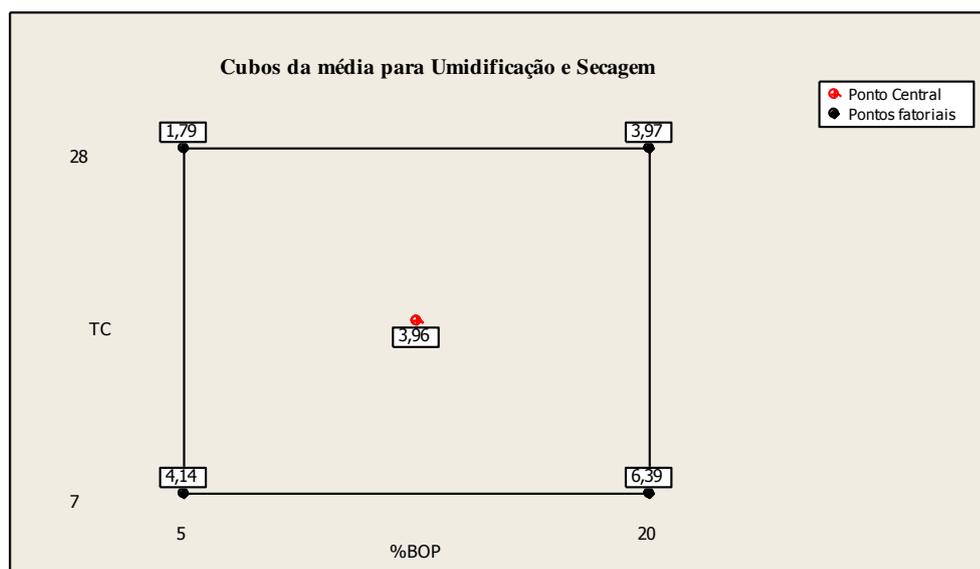
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A ANOVA apresentou o valor *p* igual a 0,001 que é menor do que o nível de significância adotado (0,05) para o fator porcentagem de borra oleosa e 0,001 para o tempo de cura. Pode-se afirmar, então, com 95% de confiança, que a % BOP e o tempo de cura das matrizes cimentícias influenciaram na variável resposta (U/S).

Com base na Tabela 28, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 99,87%, o que significa dizer que 99,62% dos dados são explicados pelo modelo. A porcentagem máxima explicável (R^2_{max}) foi de 99,87%.

O Gráfico 8 apresenta os valores médios das respostas do planejamento fatorial com adição de 3 pontos centrais obtidos a partir do ensaio de Umidificação e Secagem.

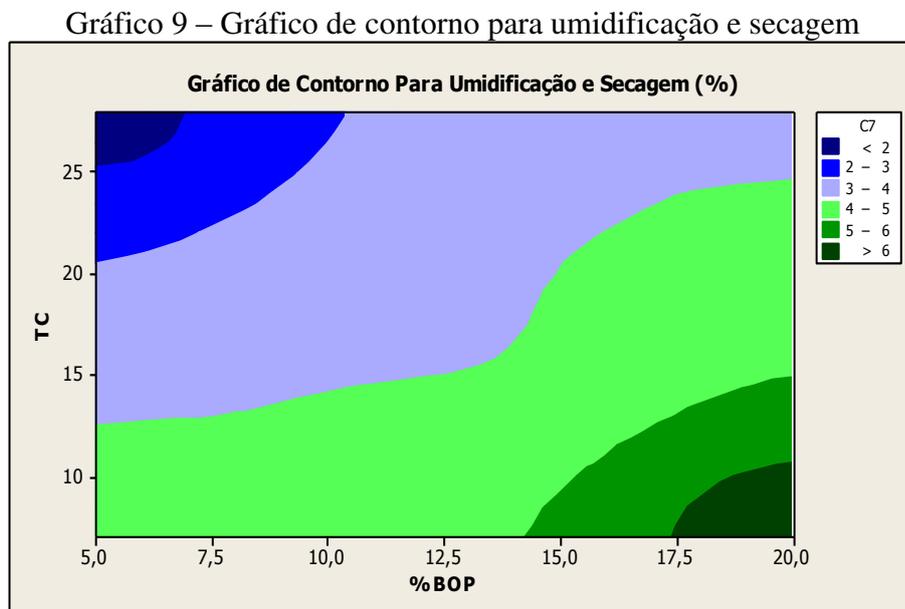
Gráfico 8 - Cubo com os valores de U/S com níveis dos fatores



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Avaliando o Gráfico 8 é possível observar que os valores médios de todas as combinações, ou seja, com 5% de BOP e 7 e 28 dias de tempo de cura e com 20% de BOP e 7 e 28 dias de tempo de cura, indicam que o tratamento que obteve menor perda de massa (1,79%) foi a matriz cimentícia com 5% de BOP e curada por 28 dias. Evidenciando que a perda de massa será menor quando for usada uma menor porcentagem do resíduo BOP e esta matriz cimentícia for curada a um tempo de cura maior que 28 dias, ou seja, para se obter a menor perda de massa o fator %BOP deve estar no seu nível baixo e o tempo de cura no seu nível alto.

O Gráfico 9 apresenta as regiões para o ensaio de U/S para os níveis dos fatores porcentagem de BOP e tempo de cura.

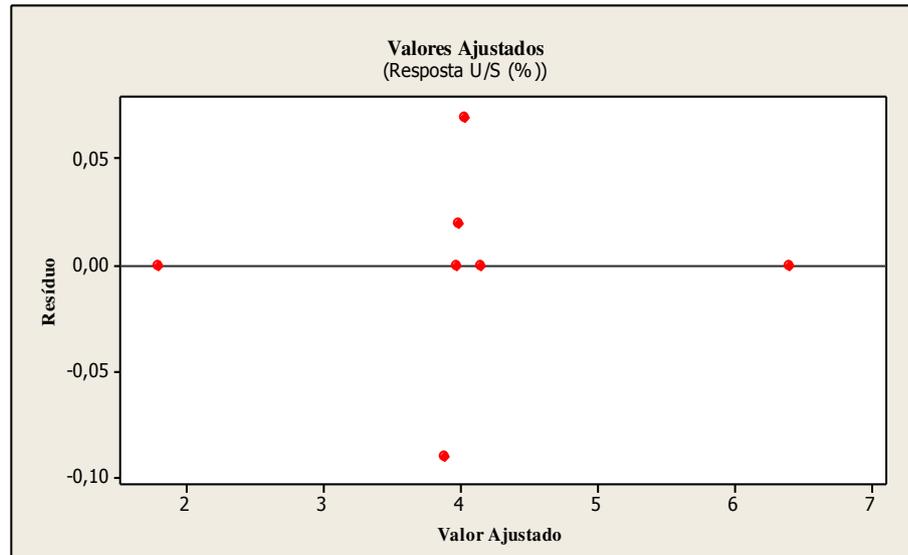


Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Em conformidade com o gráfico de contorno, é possível analisar que a melhor região corresponde ao processo de E/S realizado com os fatores: 5% e 20% de BOP e 7 e 28 dias de tempo de cura para U/S, é a região na parte superior esquerdo do Gráfico 9, em que o valor de perda de massa está situado na faixa menor que 2,0%.

O Gráfico 10, apresenta os resíduos contra os valores ajustados para a umidificação e Secagem.

Gráfico 10 - Resíduos contra os valores ajustados para a umidificação e secagem



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O Gráfico 10, indica que os resíduos estão localizados, em uma faixa horizontal próximos a $e_i = 0$. Examinando este gráfico não é constatada qualquer indicação de que os dados regredidos encontram-se menos dispersos, isto indicaria uma inadequação do modelo.

Outra característica, do Gráfico 10, é que não é observado *Outlier*, ou seja, algum ponto que se comporte divergente em relação aos outros pontos, este fato poderia interferir na análise do modelo.

A Tabela 29 apresenta os níveis para os fatores % BOP e tempo de cura obtido a partir da Equação 8 e do método de máxima inclinação ascendente (MIA). O objetivo foi alcançar o ponto ótimo do processo de E/S para U/S.

Com o planejamento fatorial mais adição de 3 pontos centrais, foi obtido o modelo, mostrado na equação (8). Então, a partir deste modelo é possível obter os valores estimados para umidificação e secagem para os níveis maiores (BOP = +1 e tc = +1). Assim tem-se y (U/S) = 3,98% e no ponto central (BOP = 0 e tc = 0) tem-se um valor de U/S estimado de 4,072%. Com base nesses resultados pode-se observar que ao se mover do centro do experimento (Tratamento) com % BOP = 0 e tc = 0 para % BOP = +1 e tc = +1 a U/S diminui, sendo assim, o método de MIA foi o mais indicado.

Também é possível observar no Gráfico 8 (Cubo com os valores da U/S com níveis dos fatores), que a variável resposta U/S está diminuindo de forma ascendente e não descendente como ocorreu para a resistência à compressão. Sendo assim, como o objetivo é obter o ponto onde ocorre a menor perda de massa, utilizou-se o método MIA.

Tabela 29 - Níveis para otimização do processo

Passos	Variáveis Codificadas		Variáveis originais	
	x_1	x_2	ξ_1	ξ_2
Origem	0	0	12,5	17,5
Δ	1	-1,08	1	-1,08
Origem + Δ	1	1,08	13,5	16,42
Origem + 2 Δ	2	2,15	14,5	15,34
Origem + 3 Δ	2	3,23	15,5	14,27
Origem + 4 Δ	4	4,31	16,5	13,19
Origem + 5 Δ	5	5,39	17,5	12,11
.
.
.
Origem + 12 Δ	16	17,24	28,5	0,26

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

No ponto em que ocorre a menor perda de massa, deve-se realizar experimentos (Tratamentos) com as combinações de %BOP e o tempo de cura da Tabela 29, até que seja encontrada uma região onde não seja observado nenhum decréscimo na umidificação e secagem.

4.3 PROPOSITURAS DE LIMITE MÁXIMO PERMITIDO PARA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO E TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

No Brasil, o Ministério da Saúde, limita o valor máximo permissível de Cromo total para potabilidade da água em $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. A ABNT NBR 10004, (2004) (Resíduos sólidos – Classificação) propôs o limite máximo permissível para classificar um resíduo sólido como perigoso (Classe I) com base no limite máximo permissível para potabilidade da água (Vide Anexo F da ABNT NBR 10004, (2004) que se encontra no Anexo D deste trabalho de pesquisa).

O limite máximo no lixiviado para Cromo, segundo a ABNT NBR 10004, (2004), foram baseados na Portaria nº 1469/2000 do Ministério da Saúde. O valor limite para Cromo total para potabilidade da água foi multiplicados pelo fator 100, ou seja, cem (100) vezes $0,05 \text{ mg. L}^{-1}$. Sendo assim, o valor máximo de Cromo no extrato lixiviado de um resíduo, deverá ser menor que $5,0 \text{ mg. L}^{-1}$ para ser classificado como resíduo não perigoso (Classe II).

Nesta pesquisa, para se obter o limite máximo de demanda química de oxigênio e óleos e graxas no extrato lixiviado de materiais incorporados com borra oleosa de petróleo e

submetidos ao processo de estabilização por solidificação, foi seguido o procedimento adotado pela ABNT NBR 10004 (2004) para obtenção do limite máximo de Cromo no extrato lixiviado.

Foi tomado o limite máximo de potabilidade da água para DQO recomendado pela Organização Mundial da Saúde, que é de 10 mg.L⁻¹. Então, este valor foi multiplicado pelo fator 100, dessa forma, o limite máximo permitido proposto para DQO no extrato lixiviado é de 1000 mg.L⁻¹. Como pode ser observado na Tabela 30, que apresenta os limites máximos permissíveis indicados na presente pesquisa, para DQO e O&G para o extrato lixiviado e solubilizados de materiais incorporados com borra oleosa de petróleo.

Tabela 30 - Limites máximos permissíveis propostos para DQO e O&G

Parâmetro \ Ensaio	DQO		O&G	
	mg. L ⁻¹	mg. kg ⁻¹	mg. L ⁻¹	mg. kg ⁻¹
Pot. da Água (OMS)	10	-	1	-
Lixiviação	1000	20000	100	2000
Solubilização	10	40	1	4

LEGENDA – LMP: Limite Máximo Permissível; Pot. Potabilidade; OMS: Organização Mundial da Saúde; DQO: Demanda Química de Oxigênio; O&G: Óleos e Graxas.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Para se propor o limite máximo permissível de óleos e graxas no extrato lixiviado, foi adotado o mesmo procedimento usado para DQO.

O limite máximo permissível para potabilidade da água para O&G recomendado pela Organização Mundial da Saúde é de 1,0 mg.L⁻¹, esse valor foi multiplicado pelo fator 100, obtendo-se assim, um limite máximo permitido de óleos e graxas de 100 mg.L⁻¹ para o extrato lixiviado.

Portanto, para que um resíduo seja classificado como perigoso (Classe I) no que se refere a DQO, o valor da mesma no extrato lixiviado deverá ser maior que 1000 mg.L⁻¹ e para ser classificado como não perigoso, este valor de DQO no extrato lixiviado deverá ser menor que 1000 mg.L⁻¹.

Da mesma forma para O&G, onde o valor deste contaminante no extrato lixiviado deverá ser maior que 100 mg.L⁻¹ (2000 mg.kg⁻¹) para que o resíduo seja classificado como

resíduo perigoso (Classe I) e menor que 100 mg.L^{-1} para o mesmo ter sua classificação como resíduo não perigoso (Classe II).

Para o limite máximo permissível de Cromo no extrato solubilizado, a ABNT NBR 10004 (2004) propôs o mesmo valor de potabilidade da água segundo o Ministério da Saúde, que é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$. Dessa forma, o limite máximo permissível de Cromo no extrato solubilizado é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$.

Foi seguida a proposta da ABNT NBR 10004 (2004) para propor o valor máximo de DQO no extrato solubilizado de materiais incorporados com borra oleosa de petróleo. Deste modo, para que um resíduo sólido pertença a classe IIA (Resíduo não inerte), o valor de DQO no extrato solubilizado deverá ser superior a 10 mg.L^{-1} . Nos casos em que este valor seja inferior a 10 mg.L^{-1} , o resíduo será classificado como Classe IIB (Resíduo inerte).

Para propor o limite máximo permissível de óleos e graxas no extrato solubilizado também foi seguida a proposta da ABNT NBR 10004 (2004) a qual propôs o limite máximo permissível para o cromo. Assim, o limite máximo permitido recomendado pela Organização Mundial da Saúde para óleos e graxas na água potável é de 1 mg. L^{-1} . Portanto, o limite proposto nesta pesquisa para o limite máximo permitido no extrato solubilizado do material incorporado com o resíduo borra oleosa de petróleo é de 1 mg. L^{-1} . Então, para que um resíduo sólido pertença a classe IIA (Resíduo não inerte), o valor de O&G no extrato solubilizado deverá ser superior a 1 mg.L^{-1} e para ser classificado como Classe IIB (Resíduo não inerte), inferior a 1 mg.L^{-1} .

4.4 AVALIAÇÃO AMBIENTAL: ÓLEOS E GRAXAS, DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO, DETERMINAÇÃO DE CROMO

Para a avaliação ambiental, foi utilizado o ensaio de lixiviação e a partir do líquido lixiviado, foi realizada as análises de óleos e graxas, demanda química de oxigênio e determinação da concentração de metais.

4.4.1 Óleos e Graxas: Ensaio Lixiviação

Por não existe uma parâmetro para avaliar materiais E/S, referente ao teor de O&G, neste trabalho de pesquisa foi indicado um valor máximo permissível no extrato lixiviado de 100 mg.L^{-1} , este valor também é o recomendado pela Resolução nº 20 do CONAMA (2011)

para as condições e padrões para efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários para substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas).

A Tabela 31 apresenta os teores de óleos e graxas do material tratado, determinado a partir do extrato lixiviado expressos em mg.L^{-1} e em mg. kg^{-1} .

Tabela 31 - Resposta da análise de Óleos e Graxas (extrato lixiviado)

Tratamento	Óleos e Graxas (mg.L^{-1})	Óleos e Graxas (mg.kg^{-1})	LMP^(*) (mg.L^{-1})
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	6,7	134,0	100
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	14,0	280,0	100
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	9,3	186,0	100
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	10,2	204,0	100
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	11,7	233,2	100
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	11,3	226,6	100
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	10,5	373,4	100

^(*) LMP (Limite Máximo Permissível)

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Observa-se na Tabela 31 que, todos os tratamentos apresentaram resultados abaixo do limite máximo permitido indicado nesta pesquisa, ou seja, os tratamentos apresentaram teores de O&G abaixo de 100 mg.L^{-1} . Neste sentido, o resíduo BOP após ser submetido ao tratamento de E/S foi classificado como resíduo não perigoso (Classe II), indicando que a E/S é eficaz para o tratamento e redução deste contaminante.

Segundo Wang et. al., (2015), altas resistências de amostras tratadas através da E/S só pode ser conseguido quando as concentrações de poluentes orgânicos são menos do que 30 mg.L^{-1} . Na presente pesquisa, nenhum tratamento apresentou concentração de O&G superior a este valor relatado por Wang et. al., (2015) e os valores de RC foram satisfatórios. Mostrando assim, que os mecanismos de interferência de compostos orgânicos, como cobrir os grãos dos ligantes interferindo nas reação com água, não afetou drasticamente os resultados na presente tese.

A Tabela 32 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de O&G baseado nos resultados apresentados na Tabela 31.

Tabela 32 - Análise de variância (ANOVA): óleos e graxas

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
Efeito principal	2	17,17	8,58	0,039	Sig
% BOP	1	16,81	16,81	0,020	Sig.
tc	1	0,36	0,36	0,414	NS
Interação	1	10,24	10,24	0,032	Sig.
Curvatura	1	2,15	2,15	0,130	NS
Puro Erro	2	0,68	0,34		
Total	6				

$R^2 = 93,17\%$ $R_{\max.}^2 = 97,72\%$ $R = 96,52$

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig.: Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A ANOVA apresentou o valor de p igual a 0,039 (Fator %BOP) que é menor que o nível de significância adotado, que foi de 5% (o que corresponde a $p = 0,05$). Portanto, pode-se afirmar com 95% de confiança que o fator porcentagem de borra de petróleo influenciou na variável resposta, bem como, a interação entre estes fatores, que apresentou um valor p de 0,032. Resultado este, não observado pelo fator tempo, que não influenciaram nos resultados de O&G (valor de $p = 0,414$).

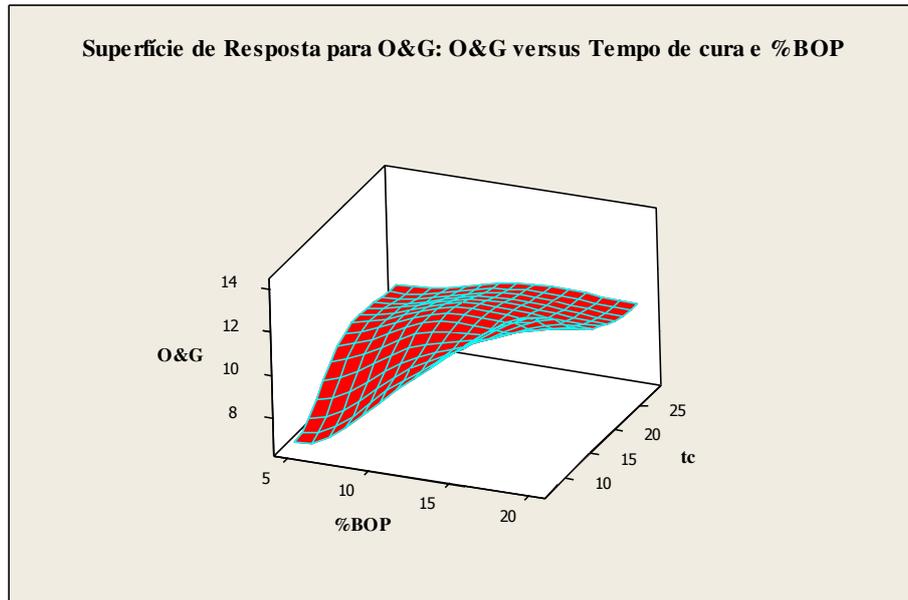
O modelo que descreve o comportamento para a lixiviação de O&G de acordo com a análise de variância está apresentado na Equação 9.

$$\hat{OeG} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = 10,05 + 2,05 \text{ BOP} - 1,60 \text{ BOP} \times \text{TC} \quad (9)$$

O valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 93,17%, o que significa dizer que 93,17% dos dados são explicados pelo modelo. A porcentagem máxima explicável (R_{\max}^2) foi de 97,72%. Pode-se afirmar que do total de 97,72%, o modelo consegue explicar 93,17%.

O Gráfico 11 apresenta a superfície de resposta para óleos e graxas para os níveis dos fatores porcentagem de borra de petróleo e tempo de cura.

Gráfico 11 – Superfície de resposta para óleos e graxas

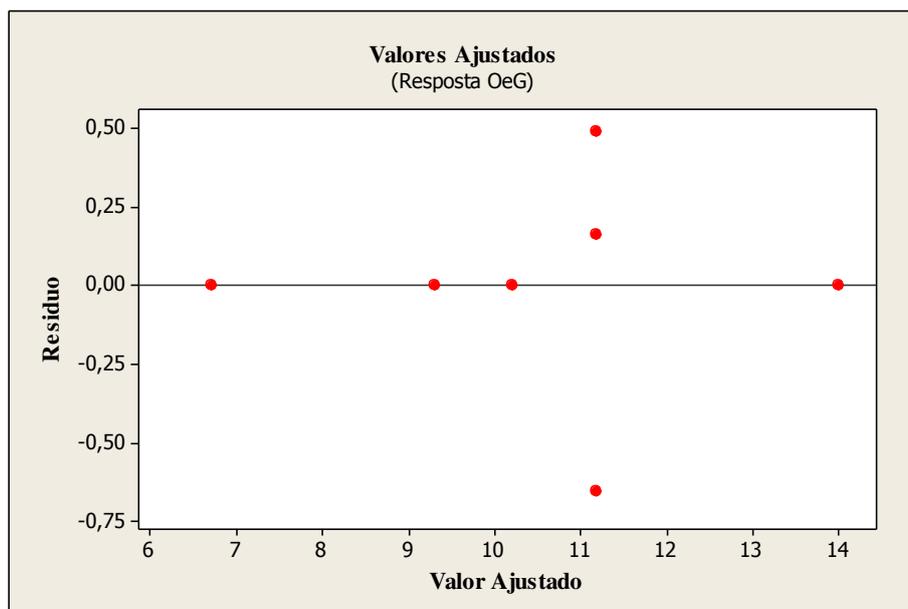


Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O Gráfico de superfície 11 mostra onde o tempo de cura e a porcentagem de BOP podem ser delimitados para otimizar o teor de O&G lixiviado das matrizes cimentícias.

O gráfico de resíduos contra os valores ajustados é apresentado no Gráfico 12.

Gráfico 12 - Resíduos contra os valores ajustados para a óleos e graxas



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O Gráfico 12 indica uma adequação do modelo, uma vez que, os resíduos estão localizados, em torno de uma faixa horizontal centrada em e_i (resíduo) = 0, observa-se também que a variância é constante, indicando que a relação entre as variáveis é linear.

4.4.2 Demanda Química de Oxigênio: Ensaio Lixiviação

A Tabela 33 apresenta os dados referentes a demanda química de oxigênio dos extratos lixiviados referentes aos tratamentos do planejamento fatorial.

Leonard e Stegemann (2010) e Brito (2009) apresentaram a concentração do extrato lixiviado e do solubilizado em mg.kg^{-1} para diferenciar entre imobilização e diluição de contaminantes durante o tratamento E/S. A Tabela 33 também apresenta os dados de DQO em mg.kg^{-1} e mg.L^{-1} .

Tabela 33 - Resposta da análise de demanda química de oxigênio do extrato lixiviado

Tratamento	DQO (mg.L^{-1})	DQO (mg.kg^{-1})	LMP ^(*) (mg.L^{-1})
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	562,5	11250,0	1000
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	1327,6	26552,0	1000
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	93,75	1875,0	1000
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	293,1	5862,0	1000
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	486,83	9736,6	1000
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	456,79	9135,8	1000
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	356,79	7135,8	1000

^(*) LMP (Limite Máximo Permissível)

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O valor de DQO proposto nesta pesquisa para classificar um resíduo, passível de ser perigoso ou não, é de 1000 mg. L^{-1} . Na Tabela 33 é possível observar que T1, T3, T4, T5, T6 e T7 foram classificados como não perigosos (Classe II), pois seus valores de DQO estão abaixo do limite estabelecido, ou seja, todos abaixo de 1000 mg. L^{-1} . No entanto, houve um aumento considerável de DQO no tratamento T2, onde este foi reprovado, ou seja, ficou acima do limite máximo, sendo o mesmo classificado como material perigoso (Classe I). Neste tratamento foi incorporado 20% de borra de petróleo e o mesmo foi curado a 7 dias.

A menor resposta para DQO foi obtida quando se incorporou 5% do resíduo borra de petróleo para um tempo de cura de 7 dias, e a maior resposta encontrada foi para incorporação de 20 % deste resíduo com o mesmo tempo de cura de 7 dias. Com este resultado se observa que a porcentagem aplicada de resíduo está influenciando na capacidade de lixiviação desse contaminante. No entanto, ao se analisar o tratamento T1 e T3 e o tratamento T2 e T4, percebe-se que ao aumentar o tempo de cura dessas matrizes cimentícias há também uma redução considerável de DQO. Isto evidencia que tanto a porcentagem de resíduo incorporado quanto o tempo de cura aplicado a estas matrizes estão influenciando na quantidade lixiviável de demanda química de oxigênio.

Rojas et. al., (2007) observaram que o aumento de contaminante gera um aumento de DQO. O mesmo autor obteve uma DQO de 4.740 mg. L⁻¹ quando incorporaram 2% de borra de petróleo, valor este distante do obtido na presente pesquisa, isto porque o autor considerou um tempo de cura de apenas três dias e não desprezou o valor da prova em branco.

A DQO de extratos lixiviados mostra a concentração de elementos orgânicos e inorgânicos sujeito a ser lixiviados durante o ensaio de lixiviação. O cimento possui elementos inorgânicos que são solúveis em água, o que faz com que a DQO aumente. Neste sentido, é necessário que seja diminuído da resposta o valor da prova em branco, para que se possa observar o valor da lixiviação dos contaminantes orgânicos dos materiais E/S.

Swarnalatha et al., (2006) observaram que concentrações de Cr⁺³ e DQO abaixo dos limites exigidos pelas normas provaram o sucesso da solidificação dos resíduos, o que também foi observado na presente pesquisa, onde o tratamento de E/S reduziu os teores de DQO.

Na Tabela 34 estão apresentados os coeficientes do modelo obtido para demanda química de oxigênio.

Tabela 34 - Coeficiente do modelo linear para demanda química de oxigênio

Termo	Coeficiente	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
β_0 (média)	569,2	0,004	<i>Sig.</i>
β_1 (%BOP)	241,1	0,019	<i>Sig.</i>
β_2 (tc)	-375,8	0,008	<i>Sig.</i>
β_3 (%BOPx _{tc})	-141,4	0,053	<i>NS</i>
β_4 (CtPt)	-135,8	0,121	<i>NS</i>

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig.: Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Os dados apresentados na Tabela 34 mostra que houve efeito significativo ao nível de 5% de probabilidade para o fator percentual de BOP e tempo de cura para as matrizes cimentícias, o que é pertinente afirmar com 95% de confiança que o percentual de BOP e o tempo de cura influenciam na lixiviação da demanda química de oxigênio. A ANOVA apresentou o valor de p para porcentagem de borra igual a 0,019 que é menor do que o nível de significância adotado (0,05) e 0,008 para o fator tempo de cura.

O modelo que descreveu satisfatoriamente os dados está apresentado na equação 10, em que os coeficientes do modelo para demanda química de oxigênio foram todos significativos ao nível de 5% de probabilidade.

$$\hat{DQO} \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = 569,2 + 241,1 * \text{BOP} - 375,8 * \text{TC} \quad (10)$$

A Tabela 35 apresenta a ANOVA para a resposta de demanda química de oxigênio.

Tabela 35 - Análise de variância (ANOVA): demanda química de oxigênio

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
Efeito principal	2	797481	398741	0,011	<i>Sig.</i>
% BOP	1	232541	232541	0,019	<i>Sig.</i>
tc	1	564940	564940	0,008	<i>Sig.</i>
Interação	1	80018	80018	0,053	NS
Curvatura	1	31599	31599	0,121	NS
Puro Erro	2	9271	4635		
Total	6	918369			

$$R^2 = 96,97\% \quad R_{\max.}^2 = 98,99\% \quad R = 0,98$$

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig.: Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

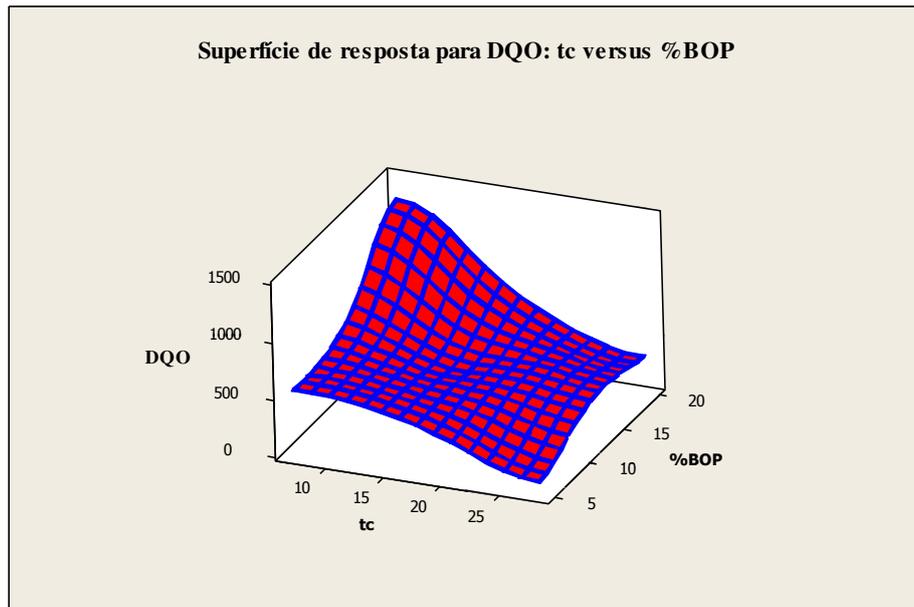
A análise da variância (ANOVA) foi utilizada para auxiliar na identificação das variáveis que exerceram maior influência sobre o desempenho do processo de estabilização por solidificação, incorporado com borra oleosa de petróleo. Com a análise dos dados da ANOVA pode-se constatar que os fatores estudados (porcentagem de borra oleosa de petróleo e tempo de cura) influenciam significativamente para a lixiviação de demanda química de oxigênio.

O coeficiente de regressão foi mais um indicador usado para analisar a adequação do modelo. Como observado na Tabela 35, foi encontrado um valor para R^2 de 96,97%, o que

significa dizer que 96,97% dos dados são explicados pelo modelo. A variância máxima explicável é de 98,99%.

No Gráfico 13, é apresentada a superfície de resposta para demanda química de oxigênio no extrato lixiviado das matrizes cimentícias.

Gráfico 13 - Gráfico de superfície de resposta para demanda química de oxigênio



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

No Gráfico 13, observa-se a superfície que identifica valores de DQO. É possível observar o local em que se encontram as melhores respostas para o tratamento da BOP, ou seja, onde se encontra os menores valores obtidos para a DQO lixiviada. Neste sentido, a superfície próxima ao centro do gráfico mostra onde a porcentagem de BOP e o tempo de cura podem ser delimitados para otimizar a variável resposta demanda química de oxigênio.

A superfície revela que em torno de 5 e 8% de BOP e 23 e 28 de tc os valores de DQO lixiviada são menores que 200 mg.L^{-1} e entre 5 e 10 dias e 17,5 e 20 % de BOP se encontra os valores maiores que 1200 mg.L^{-1} para DQO.

4.4.3 Cromo: Ensaio Lixiviação

Na Tabela 36 estão apresentados os resultados obtidos para quantificação das concentrações de Cromo no extrato lixiviado dos tratamentos.

Tabela 36 - Quantificação do metal Cromo no extrato lixiviado

Tratamento	Cromo (mg.L⁻¹)	Cromo (mg.kg⁻¹)	Cromo (BOP) (mg.L⁻¹)
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	0,54	10,8	8,270
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	1,17	23,4	8,270
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	0,50	10,0	8,270
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	1,34	26,8	8,270
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	1,09	21,8	8,270
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	0,89	17,8	8,270
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	1,10	22,0	8,270

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Com base na Tabela 36, verifica-se que a maior quantidade de Cromo liberado no ensaio de lixiviação foi a do tratamento T4, que usou 28 dias de cura e 20% de BOP na E/S, para estes níveis, a lixiviação foi igual a 26,8 mg.Kg⁻¹ ou 1,34mg.L⁻¹. E a menor quantidade lixiviável, foi observada para o tratamento T3 (5% de BOP e 28 dias de cura).

Segundo o Anexo F pertencente a Norma ABNT NBR 10004, a concentração do metal Cromo no extrato lixiviado deverá apresentar no máximo 5,0mg L⁻¹ do metal Cromo. Observa-se na Tabela 36, que todas as matrizes cimentícias mantiveram seus valores abaixo do limite máximo, sendo, portanto, classificadas como material não perigoso (classe II).

Ao analisar os resultados das concentrações do metal Cromo das matrizes cimentícias e da BOP, é possível observar que houve uma redução significativa, evidenciando a imobilização deste metal na matriz de cimento, fato este também observado pelos resultados de RC. Isto porque a água do poro do cimento com um pH elevado (12,5 <pH <13,5) limita a mobilidade dos diversos metais pesados, diminuindo a sua solubilidade, como hidróxidos de precipitação (WANG et. al., 2015).

Na Tabela 37 estão apresentados os coeficientes do modelo obtido para a concentração do metal Cromo no extrato Lixiviado.

Tabela 37 - Coeficiente do modelo linear para concentração do metal Cromo

Termo	Coeficiente	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
β_0 (média)	0,887	0,004	<i>Sig.</i>
β_1 (%BOP)	0,367	0,025	<i>Sig.</i>
β_2 (tc)	0,032	0,638	<i>NS</i>

$\beta_{3(\%BOP \times tc)}$	0,052	0,469	NS
$\beta_{4(Cr \times Pt)}$	0,139	0,264	NS

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; Sig.: Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Os dados apresentados na Tabela 37 indicam que houve efeito significativo para o fator porcentagem de BOP, uma vez que, o valor de P foi 0,025, ou seja, p foi menor que o nível de significância adotado, que foi de 0,05. O modelo que descreveu adequadamente os dados está apresentado na Equação 11.

$$Cr_{Lixiviado}^{\wedge} (mg.L^{-1}) = 0,887 + 0,367 * (\%BOP) \quad (11)$$

A Tabela 38 apresenta a ANOVA para os resultados do ensaio de lixiviação baseado nos resultados apresentados na Tabela 36.

Tabela 38 - Análise de variância (ANOVA): concentração do metal Cromo no extrato lixiviado

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
Efeito principal	2	0,544	0,272	0,049	Sig.
% BOP	1	0,540	0,540	0,025	Sig.
tc	1	0,004	0,004	0,638	NS
Interação	1	0,011	0,011	0,469	NS
Curvatura	1	0,033	0,033	0,264	NS
Puro Erro	2	0,028	0,014		
Total	6	0,617			

$$R^2 = 86,35\% \quad R_{max.}^2 = 95,45\% \quad R = 0,93$$

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig.: Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

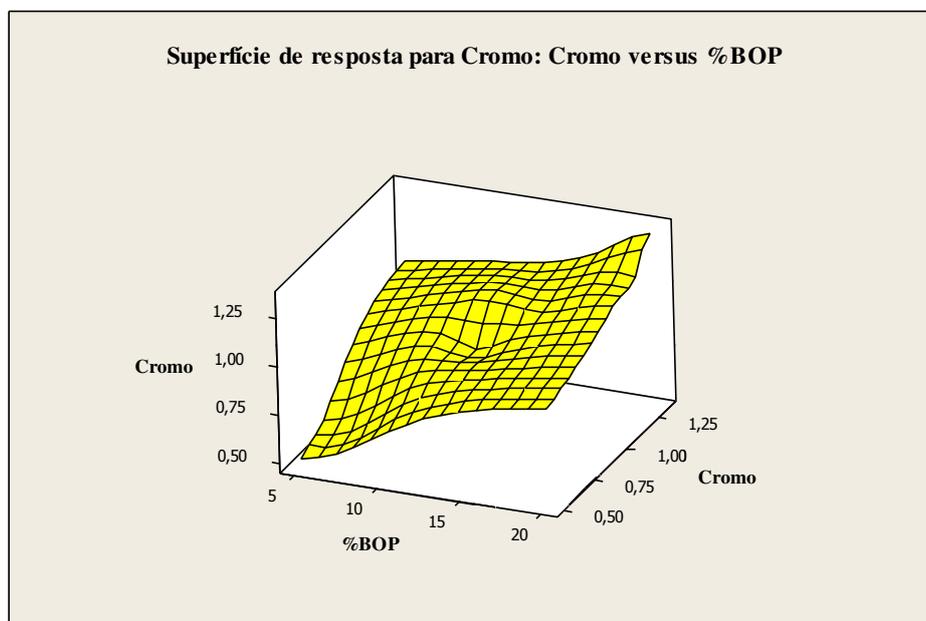
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A partir da ANOVA, foi observado que o tempo de cura, não produziu influência sobre a lixiviação do metal Cromo. O mesmo, não foi observado com o fator porcentagem de BOP, no qual este influenciou diretamente a lixiviação do metal.

O modelo que representou o comportamento da lixiviação do metal consegue explicar 86,35%, os restantes 13,65% não conseguem ser explicados, são erros do processo.

No Gráfico 14 é apresentada a superfície de resposta para a concentração do metal Cromo no extrato lixiviado das matrizes cimentícias.

Gráfico 14 - Gráfico de superfície de resposta para concentração do metal Cromo



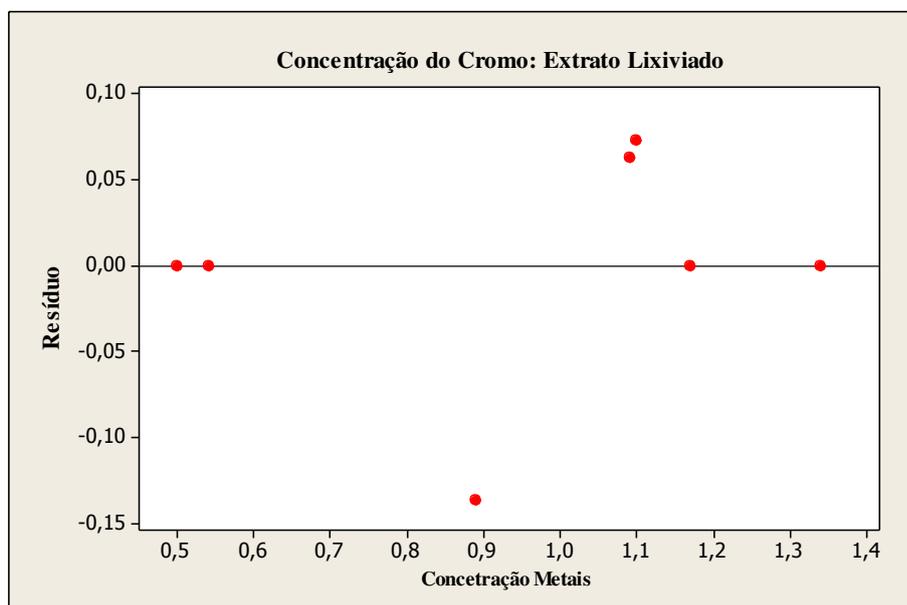
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Através do Gráfico 14, é possível observar que à medida que foi aumentando a %BOP incorporada, foi ocorrendo um aumento gradativo da lixiviação do metal Cromo, fato este, que foi constatado pela resposta da ANOVA. Também é possível observar que o valor máximo de lixiviação de Cromo é encontrado na superfície superior direita do gráfico, onde são tomados os níveis mais altos de %BOP.

Os melhores resultados para o processo de E/S da BOP, no que se refere a lixiviação do metal Cromo, foram obtidos, para os tratamentos, que utilizaram porcentagem do contaminante de até 10% de BOP.

O Gráfico 15, apresenta os resíduos contra os valores ajustados para a resposta lixiviação do metal Cromo.

Gráfico 15 - Resíduos contra os valores ajustados para lixiviação do metal Cromo



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Analisando o Gráfico 15, observa-se que há uma acentuada normalidade dos dados, onde a maioria deles encontra-se sobre a média zero, atestando o modelo linear como adequado, descartando assim, a necessidade de se testar outros modelos.

4.4.4 Determinação do Metal Cromo, Óleos e Graxas e Demanda Química de Oxigênio no Líquido Solubilizado

Os resultados a seguir, para concentração de Cromo, óleos e graxas e demanda química de oxigênio, foram determinados nas matrizes cimentícias correspondentes aos tratamentos que foram classificados como não perigosos, com o objetivo de classificar estes materiais como classe IIA (não inerte) ou classe IIB (inerte).

4.4.4.1 Cromo: Ensaio Solubilização

Uma vez que, todas as matrizes obtidas, a partir das combinações de tempo de cura e porcentagem de BOP do planejamento experimental apresentaram suas concentrações do metal Cromo abaixo do limite máximo permitido pela norma ABNT NBR 10004, as mesmas foram classificadas como um resíduo não perigoso, pertencente a classe II, sendo assim, o

ensaio de solubilização foi aplicado aos 7 (sete) tratamentos do planejamento fatorial, com a finalidade de classificar este resíduo como classe IIA (não inerte) ou classe IIB (inerte).

A Tabela 39 apresenta as concentrações do metal Cromo, para todos os tratamentos, obtidos a partir do ensaio de solubilização.

Tabela 39 - Quantificação do metal Cromo no extrato solubilizado

Tratamento	Cromo (mg.L⁻¹)	Cromo (mg.kg⁻¹)	LMP^(*) (mg.L⁻¹)
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	0,51	2,04	0,05
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	1,80	7,20	0,05
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	0,52	2,08	0,05
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	1,43	5,72	0,05
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	1,00	4,00	0,05
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	1,07	4,28	0,05
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	1,20	4,80	0,05

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Segundo a Norma ABNT NBR 10004 Anexo G, o limite máximo permitido para Cromo no extrato solubilizado é de 0,05 mg.L⁻¹. Observa-se na Tabela 39, que nenhum tratamento manteve-se abaixo deste limite, sendo, portanto, classificados como resíduo não inerte (classe IIA). Esses resíduos podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Na Tabela 40 estão apresentados os coeficientes do modelo obtido para a concentração do metal Cromo no extrato solubilizado.

Tabela 40 - Coeficiente do modelo linear para concentração do metal Cromo

Termo	Coeficiente	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
β_0 (média)	1,06	0,002	<i>Sig.</i>
β_1 (%BOP)	0,55	0,008	<i>Sig.</i>
β_2 (tc)	-0,09	0,218	<i>NS</i>
β_3 (%BOPx tc)	-0,09	0,202	<i>NS</i>
β_4 (CtPt)	0,02	0,778	<i>NS</i>

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; Sig.: Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A partir dos dados apresentados na Tabela 40, observa-se que apenas a média e o fator borra oleosa de petróleo foram significativos ao nível de significância de 5%, ou seja, assegurando a significância dos resultados com 95 % de confiança para a variável resposta.

Observa-se que a variável resposta, concentração do metal Cromo do extrato solubilizado, é predominantemente influenciada pela porcentagem de BOP, o que não ocorre com o fator tempo de cura, o qual não apresentou efeito significativo. Sendo assim, o modelo que melhor representa a variável resposta concentração de metal Cromo no extrato solubilizado é o modelo representado pela Equação 12, apenas com os efeitos significativos.

$$\hat{Cr}_{\text{Solubilizado}} (\text{mg.L}^{-1}) = 1,06 + 0,55 * (\%BOP) \quad (12)$$

A Tabela 41 apresenta a ANOVA para as respostas do ensaio de solubilização das matrizes cimentícias baseado nos resultados apresentados na Tabela 39.

Tabela 41 - Análise de variância (ANOVA): concentração do metal Cromo no extrato solubilizado

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
Efeito principal	2	1,242	0,621	0,016	Sig.
% BOP	1	1,210	1,210	0,008	Sig.
tc	1	0,032	0,032	0,218	NS
Interação	1	0,036	0,036	0,202	NS
Curvatura	1	0,001	0,001	0,778	NS
Puro Erro	2	0,021	0,010		
Total	6	1,300			

$$R^2 = 95,25\% \quad R_{\text{max.}}^2 = 98,42\% \quad R = 0,97$$

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig.: Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

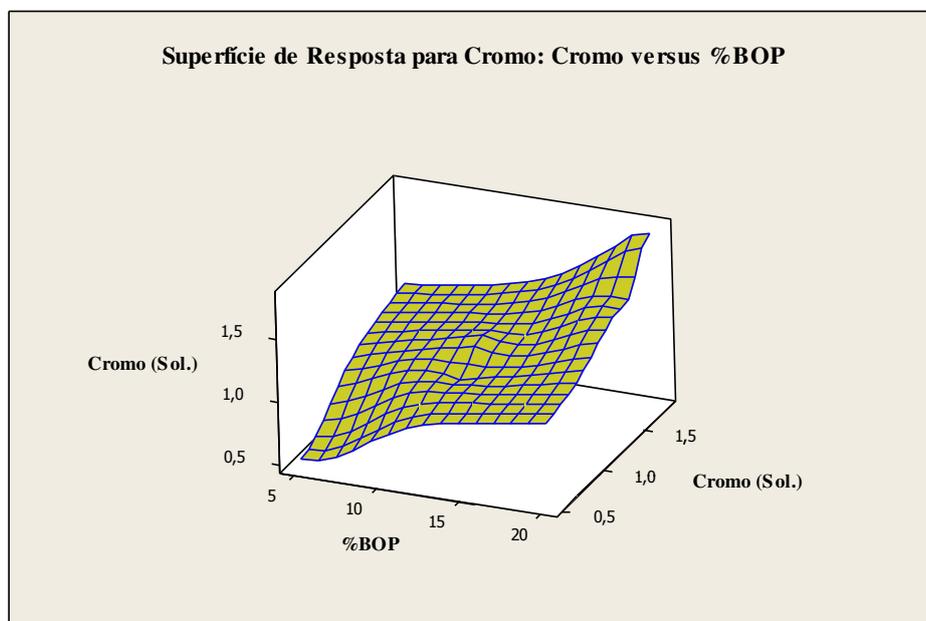
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Observa-se na Tabela 41 que 95,26% dos dados obtidos, experimentalmente, se ajustam ao modelo obtido para o total do metal Cromo no extrato solubilizado resultante do processo de estabilização por solidificação. O máximo que o modelo (Equação 12) pode explicar é 98,42%.

A ANOVA confirma a média e o fator %BOP como significativos, para entrar no modelo selecionado aos dados (Equação 12) para um nível de confiança de 95%. O efeito da interação e da curvatura não foi significativo, ou seja, o modelo que melhor representa a concentração do metal Cromo no extrato solubilizado é o modelo linear.

O Gráfico 16 mostra a superfície de resposta, para a concentração do metal Cromo no extrato solubilizado das matrizes cimentícias.

Gráfico 16 - Superfície de resposta para concentração do metal Cromo do extrato solubilizado



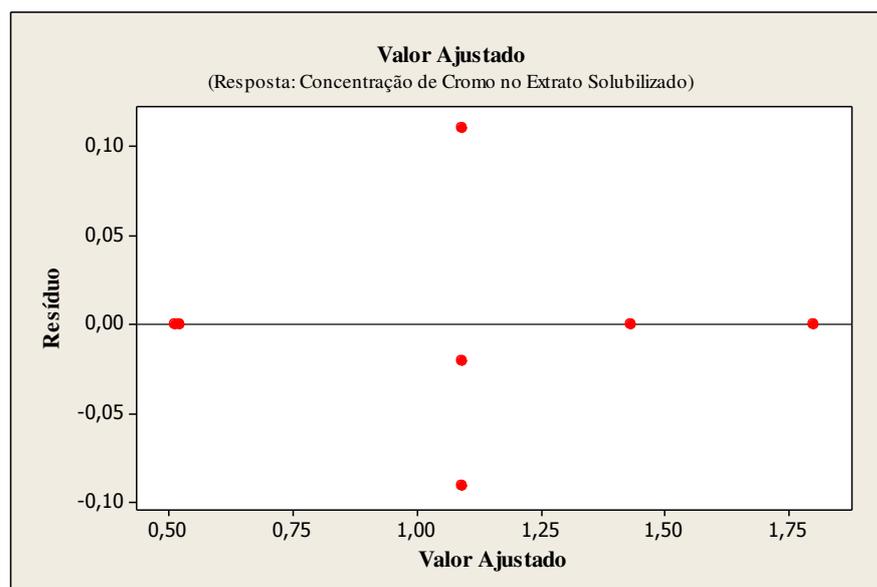
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Verifica-se no Gráfico de superfície, que a menor quantidade de Cromo solubilizado se localiza nos tratamentos incorporados com porcentagens de BOP abaixo de 8%, isto inclui apenas os tratamentos T1 e T3.

Ainda é possível observar no Gráfico 16 que adotando um nível baixo de BOP e um nível alto e/ou baixo de tempo de cura são obtidos valores mais otimizados (menores quantidades de Cromo solubilizado), isto corrobora com a ANOVA e a Equação 12, que mostra o t_c como fator não significativo, indicando dessa forma, que o mesmo não influenciou na solubilização do metal Cromo.

O Gráfico 17, mostra os resíduos contra os valores ajustado para a resposta concentração do metal Cromo solubilizado.

Gráfico 17 - Resíduos contra os valores ajustados para Cromo do extrato solubilização



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Observa-se no Gráfico 17 que não há padrões constatados, ou seja, os resíduos do modelo representado pela Equação 12 seguem uma distribuição normal. Pode-se dizer portanto, que o modelo é adequado aos dados.

4.4.4.2 Óleos e Graxas: Ensaio Solubilização

A Tabela 42 apresenta as concentrações de óleos e graxas, para os 7 tratamentos, uma vez que, todos foram classificados através do ensaio de lixiviação como não perigoso, sendo assim, a Tabela 42 apresenta os dados obtidos a partir do ensaio de solubilização.

Tabela 42 - Óleos e Graxas no extrato solubilizado

Treatamento	O&G (mg.L ⁻¹)	O&G (mg.kg ⁻¹)	LMP* (mg.L ⁻¹)
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	74,8	299,2	1,0
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	120,6	682,4	1,0
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	16,0	64,0	1,0
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	33,4	133,7	1,0
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	38,1	48,4	1,0
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	20,3	41,2	1,0
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	34,4	25,6	1,0

(*) LMP (Limite Máximo Permissível)

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O valor de óleos e graxas, no líquido solubilizado, indicado na presente pesquisa é de 1,0 mg. L⁻¹. Na Tabela 42 é possível observar que os 7 (sete) tratamentos apresentaram valores superiores ao limite máximo permitido, indicado nesta pesquisa, isto porque, tiveram concentrações de O&G solubilizados em água. Sendo assim, os mesmos foram classificados como resíduo não inerte (classe IIA), ou seja, aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduo classe I (perigosos) ou de resíduo classe IIB (inertes), conforme definição da norma ABNT NBR 10004. Os resíduos classe IIA (não inertes) podem ter propriedades, tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água (ANBT NBR 10004).

Aplicando o Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos (Brito, 2007), este material é classificado como estabilizado com restrição, por ter sido aprovado no ensaio de lixiviação e reprovado no ensaio de solubilização, sendo assim, é indicado a disposição deste material em aterro de resíduo não perigoso.

Na Tabela 43 estão apresentados os coeficientes do modelo obtido para óleos e graxas.

Tabela 43 - Coeficiente do modelo Linear para óleos e graxas

Termo	Coeficiente	Valor p	Significância ($\alpha=0,05$)
β_0 (média)	61,20	0,006	Sig.
β_1 (%BOP)	15,80	0,078	NS
β_2 (tc)	-36,50	0,016	Sig.
β_3 (%BOPx _{tc})	-7,10	0,270	NS
β_4 (ClPt)	-30,27	0,052	NS

LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig.: Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Os valores de p (Tabela 43) mostram que houve significância estatística, ao nível de confiança de 95% para o fator tempo, uma vez que o valor de p (0,019) é menor que o nível de significância adotado (0,05). Assim o modelo determinado, para O&G do extrato solubilizado está adequado, com valor de p menor que 0,05. Então, de acordo com os dados da Tabela 43 e a partir dos efeitos significativos, propõem-se o modelo (Equação 13):

$$\text{O \& G}_{\text{Solubilizado}}^{\wedge} (\text{mg.L}^{-1}) = 61,20 - 36,50 * (\text{TC}) \quad (13)$$

A Tabela 44 apresenta a ANOVA para óleos e Graxas no extrato solubilizado.

Tabela 44 - Análise de variância (ANOVA): demanda química de oxigênio

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média Quadrática	Valor <i>p</i>	Significância ($\alpha=0,05$)
Efeito principal	2	6327,6	3163,78	0,027	<i>Sig.</i>
% BOP	1	998,6	998,56	0,078	<i>NS.</i>
tc	1	5329,0	5329,0	0,016	<i>Sig.</i>
Interação	1	201,6	201,6	0,270	<i>NS</i>
Curvatura	1	1570,4	1570,4	0,052	<i>NS</i>
Puro Erro	2	176,4	88,22		
Total	6	8276,1			

$R^2 = 93,60\%$ $R_{\text{max.}}^2 = 97,87\%$ $R = 0,97$

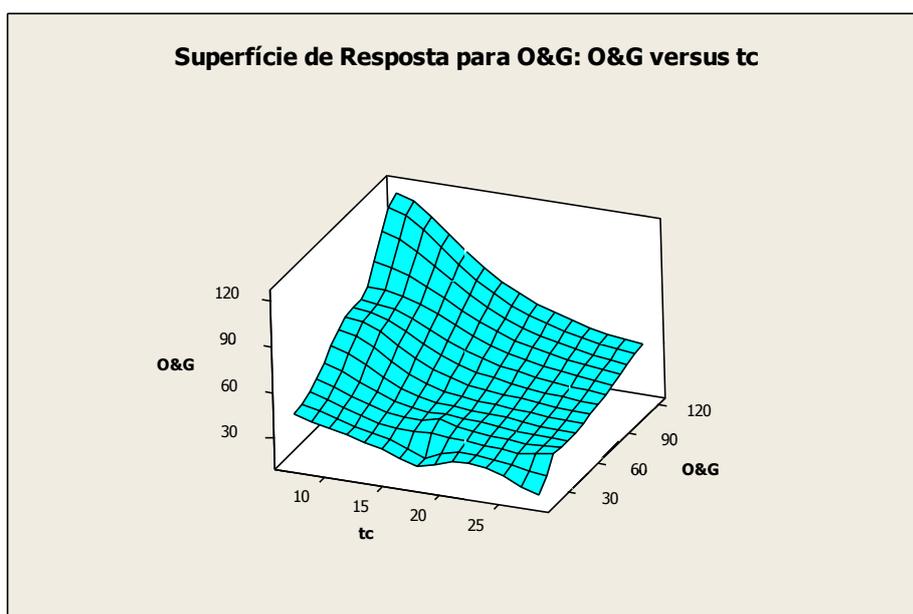
LEGENDA - %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; *Sig.*: Significativo; *NS*: Não Significativo; Valor *p*: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Como se observa na Tabela 44, o coeficiente de determinação R^2 foi de 93,60% apontando que o modelo linear (13) é adequado para representar a relação entre as respostas. Este modelo consegue explicar 93,60% da variação em torno da média.

Foi determinado o gráfico de superfície (Gráfico 18) para se obter uma melhor visualização da relação entre a resposta e os níveis dos fatores estudados.

Gráfico 18 - Gráfico de superfície para óleos e graxas no extrato solubilizado



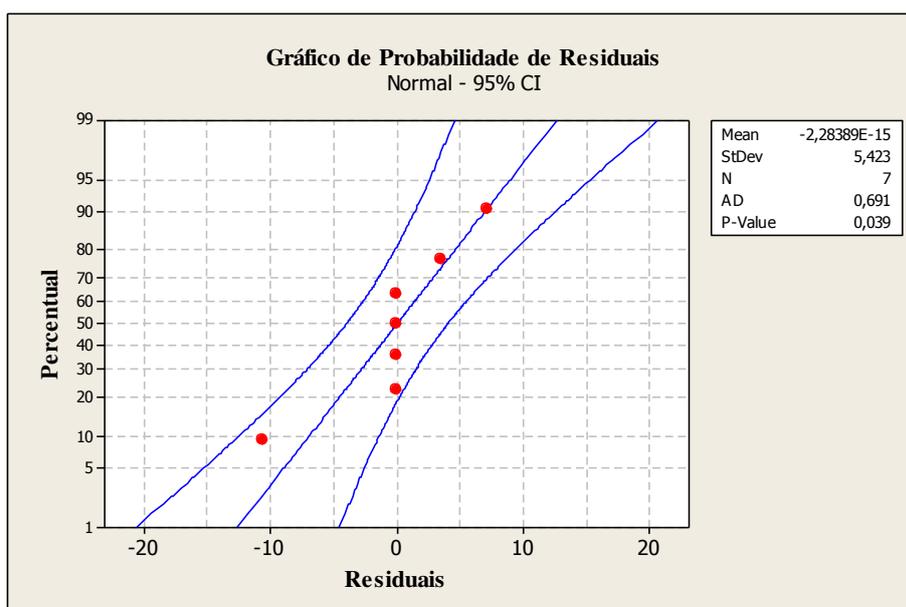
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O Gráfico 18 mostra que os valores de O&G do líquido solubilizado, previstos pelo modelo, diminuem sensivelmente com aumento do tempo de cura. O gráfico mostra que, valores maiores de t_c (acima de 25 dias) associado a menores incorporações de borra de petróleo (abaixo de 7%) levam a uma menor solubilização de óleos e graxas nas matrizes cimentícias.

No gráfico de superfície (Gráfico 18), é observado que, tomando um nível baixo de %BOP (borra oleosa de petróleo) e um nível alto de t_c (tempo de cura) são alcançados respostas mais otimizadas. Sendo assim, o ponto ótimo de O&G (mínimo) está na parte superior esquerda do gráfico.

No Gráfico 19 estão os valores da distribuição normal dos valores obtidos para óleos e graxas.

Gráfico 19 - Gráfico normal de probabilidade



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

No Gráfico 19 e no modelo da Equação 13, correspondente ao teor de óleos e graxas no líquido solubilizado, se ajusta satisfatoriamente aos dados, pois todos os pontos (resíduos) estão dentro do intervalo de confiança adotado, que é de 95%, portanto, há forte evidencia de que é válida a suposição de normalidade dos resíduos, uma vez que os resíduos se distribuem normalmente.

4.4.4.3 Demanda Química de Oxigênio: Ensaio Solubilização

A Tabela 45 apresenta as concentrações de demanda química de oxigênio, para os seis tratamentos. Uma vez que, T2 foi classificado como perigoso, através do ensaio de lixiviação, não foi necessário o mesmo ser submetido ao ensaio de solubilização. Sendo assim, foi realizado o ensaio de solubilização apenas para os tratamentos que foram classificados como não perigoso, ou seja, os tratamentos T1, T3, T4, T5, T6 e T7. A Tabela 45 apresenta os dados obtidos do ensaio de DQO realizado no líquido solubilizado.

Tabela 45 - Resposta da análise de demanda química de oxigênio

Tratamento	DQO (mg.L⁻¹)	DQO (mg.kg⁻¹)	LMP (mg.L⁻¹)
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	207,53	830,1	10
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	NR*	NR*	10
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	150,73	602,9	10
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	206,35	825,4	10
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	245,84	983,4	10
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	83,24	332,9	10
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	245,84	983,4	10

*Não realizado o ensaio de solubilização porque o material E/S foi classificado como resíduo perigoso.

Legenda - T: Tratamento; DQO: Demanda química de oxigênio; NR: Não realizada; LMP: Limite máximo permissível;

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O limite máximo permitido para demanda química de oxigênio no líquido solubilizado indicado na presente pesquisa, para classificar um resíduo como inerte, é 10 mg.L⁻¹, observa-se na Tabela 45, que todos os tratamentos encontram-se acima desse valor. Deste modo, todos os tratamentos foram classificados como resíduo não inerte, pertencente a classe IIA.

4.5 IMOBILIZAÇÃO DOS CONTAMINANTES

A Tabela 46 apresenta os percentuais de óleos e graxas em base seca, obtidos para cada tratamento e o percentual de redução de cada um em relação ao valor de óleos e graxas da borra bruta de que foi igual a 14,8%.

Foi realizado um planejamento composto central, pois ao realizar a ANOVA com os dados do planejamento fatorial, a mesma apresentou curvatura na resposta.

Tabela 46 - Resposta do ensaio óleos e graxas em base seca

Tratamento	O&G Base Seca (%)	LMP (%)	Redução (%)
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	1,16	10	99,2
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	5,01	10	66,1
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	0,37	10	97,5
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	0,60	10	95,9
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	0,34	10	97,7
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	0,19	10	98,7
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	0,37	10	97,5
T ₈ (BOP=1,89% e tc=17,5dias)	1,51	10	89,8
T ₉ (BOP=23,11% e tc=17,5dias)	5,11	10	65,5
T ₁₀ (BOP=12,5% e tc=2,65dias)	3,53	10	79,1
T ₁₁ (BOP=12,5% e tc=32,35dias)	0,37	10	97,5

LEGENDA - O&G: Óleos e graxas; LMP: Limite máximo permissível.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Segundo as diretriz de destinação de resíduos estabelecidos pela norma técnica 202.R-10 da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (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%. 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)”.

O tratamento T6, que corresponde a matriz cimentícia que foi incorporada com 12,5% de BOP e teve um tempo de cura de 17,5 dias, resultou em uma menor porcentagem de

O&G, dentre os 11 tratamentos, onde esse valor foi de 0,19% e o maior percentual deste contaminante foi observado no T9, o qual foi incorporada 23,11% de BOP e curado a 17,5 dias.

A segunda maior porcentagem de O&G em base seca foi observada no T2, matriz esta incorporada com 20% de BOP. Se for considerado apenas o parâmetro de O&G em base seca, todos os tratamentos poderão ser, por exemplo, encaminhado para um aterro sanitário ou poderá ter sua aplicação na construção civil, como argamassa, pois todos mantiveram suas porcentagens de O&G abaixo do limite máximo permissível (10% de O&G) recomendado pela FEEMA – RJ (DZ 1311, 1994).

Como visto na Tabela 46, houve redução nos teores de O&G bastante significativos, onde todos os tratamentos apresentaram reduções acima de 65,5% chegando a apresentar valores de até 98,7%. É de grande importância, a quantificação desse contaminante no material após ser submetido a E/S, pois o objetivo é de certificar que este contaminante ficou realmente retido na matriz cimentícia e não interferiu significativamente nas propriedades do material, pois, um estudo realizado por Minocha et al., (2003) revelou que o fenol e os óleos e graxas teve efeito negativo significativo sobre as pastas de cimento. A presença de 8% em massa de óleos e graxas resultou em redução de 50% na resistência à compressão a 28 dias (ZHEN et al., 2012). Na presente pesquisa foi observado um comportamento semelhante ao encontrado por Minocha et al., (2003), mais para RC com tempo de cura de 7 dias e com 5 e 20% de borra oleosa de petróleo.

A Tabela 47 apresenta os coeficientes do modelo linear, obtidos para óleos e graxas em base seca a um nível de 95% de confiança ($\alpha = 0,05$).

Tabela 47 - Coeficientes do modelo para óleos e graxas em base seca

Parâmetros	Coeficientes	Valor p	Significância
β_0 (média)	0,30	0,400	NS
β_1 (%BOP)	1,15	0,002	Sig.
β_2 (tc)	-1,21	0,002	Sig.
β_3 (%BOP ²)	1,30	0,003	Sig.
β_4 (tc ²)	0,61	0,051	NS
β_5 (%BOP.tc)	-0,90	0,025	Sig.

LEGENDA: %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; tc: Tempo de cura; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Na Tabela 47 se observa que, apenas a média e o efeito quadrático para o tempo de cura não foram significativos, sendo, portanto retirados do modelo. Lembrando que, o nível de significância adotado foi de 95%, dessa forma o valor p, deverá ser menor que 0,05 para permanecer no modelo.

Sendo assim, os parâmetros que entraram no modelo foram %BOP, tempo de cura, efeito quadrático para borra oleosa de petróleo e interação entre os fatores, os quais foram significativos. O modelo obtido está apresentado na equação 14.

$$\hat{O \& G} (\%) = 1,15 * BOP - 1,21 * (TC) + 1,30 * (\%BOP^2) - 0,9(\%BOP \times TC) \quad (14)$$

A Tabela 48 apresenta a análise de variância para a os teores de óleos e graxas.

Tabela 48 - Análise de variância (ANOVA): óleos e graxas (%)

Fonte	g.l	Soma Quadrática	Média quadrática	Valor P	Significância
% BOP	1	10,5138	10,5138	0,002	Sig.
tc	1	11,7202	11,7202	0,002	Sig.
Curvatura	2	9,7915	4,8957	0,008	Sig.
% BOP ²	1	7,6773	9,4611	0,003	Sig.
tc ²	1	2,1142	2,1142	0,051	NS
Interação	1	3,2761	3,2761	0,025	Sig.
Resíduo	5	1,6303	0,3261		
Falta de Ajuste	3	1,6117	0,5372	0,017	Sig.
Puro Erro	2	0,0186	0,0093		
Total	10	36,9319			

$$R^2 = 91,17\% \quad R_{\max.}^2 = 95,59\% \quad R = 0,95$$

LEGENDA: %BOP: Porcentagem de Borra oleosa de petróleo; t: Tempo de cura; g.l: Grau de liberdade; Sig. : Significativo; NS: Não Significativo; Valor p: $\leq 0,05$; α = Nível de significância.

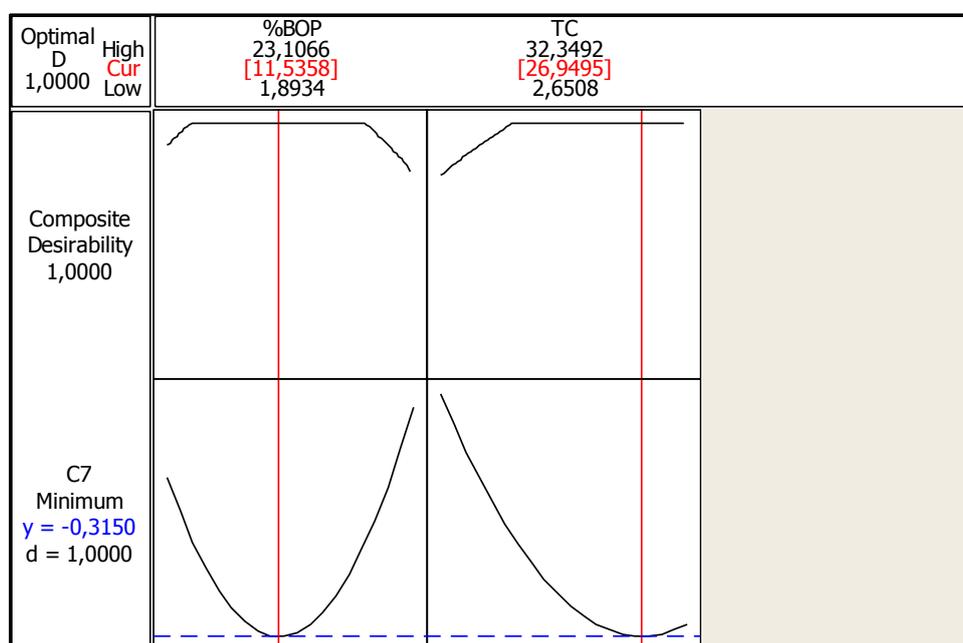
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), o que significa dizer que 91,17% dos dados são explicados pelo modelo. A porcentagem máxima explicável (R^2_{\max}) foi de 95,59%, ficando apenas 4,41% com os resíduos, ou seja, os 4,41% restantes não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos à aleatoriedade do experimento.

Como pode ser visto na Tabela 48, os valores do coeficiente de determinação e a porcentagem máxima explicada pelo modelo apresentam resultados próximos a 100%, o que aumenta a confiabilidade do modelo.

O Gráfico 20, é o gráfico de otimização para óleos e graxas em base seca, no mesmo é apresentado o ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação.

Gráfico 20 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para óleos e graxas

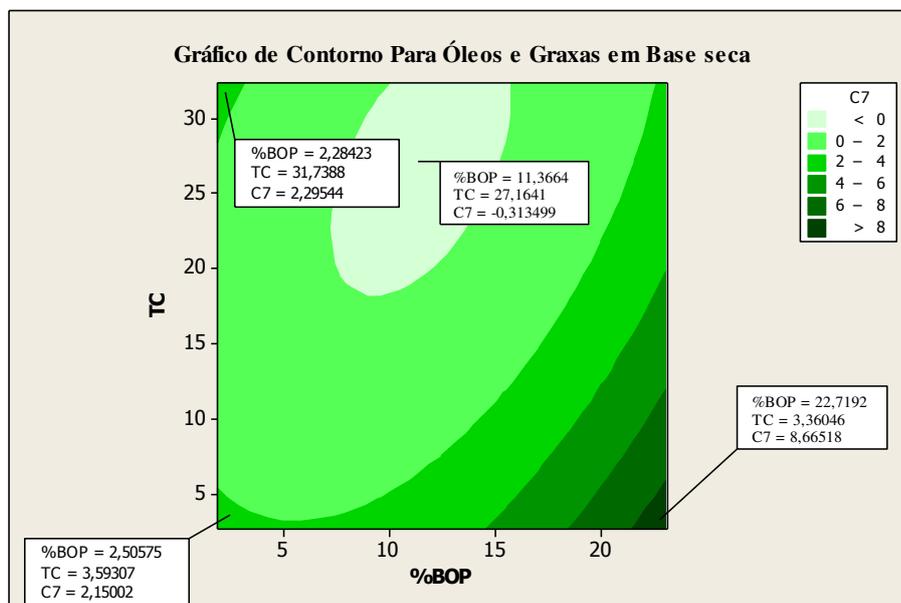


Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Observa-se no Gráfico 20 que, com 11,53% de BOP e tempo de cura igual a 26,9 dias, se obtém o valor estimado igual a 0,31% de O&G. Este valor pode ser considerado como o ponto ótimo do processo para óleos e graxas, ou seja, o ponto onde é alcançado o menor valor para O&G. Lembrando que, estes dados são de simulação, e não de experimentos realizados. Estes valores correspondem aos pontos axiais do experimento em que não foram realizados experimentos e sim a simulação.

Para visualizar a otimização do processo de E/S, o Gráfico 21 mostra as áreas nas faixas adotadas no experimento realizado, ou seja, o contorno para óleos e graxas, com valores para quatro áreas.

Gráfico 21 - Gráfico de contorno para os níveis e fatores para óleos e graxas.



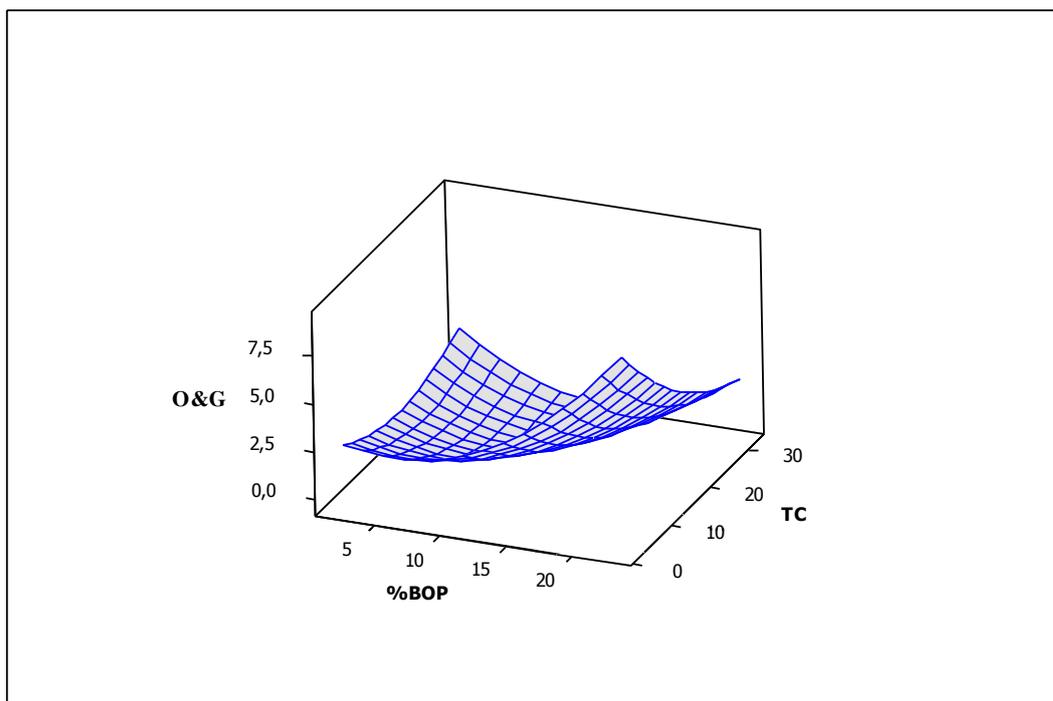
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Os melhores resultados para óleos e graxas em base seca encontram-se próximo ao centro do Gráfico 21. Para 11,37% de BOP e tempo de cura 27,2 dias, o valor de óleos e graxas neste ponto é igual a 0,31%. Os piores valores encontram-se no lado direito inferior do gráfico de contorno (%BOP igual a 22,7% e tempo de cura de igual a 3,4 dias, para este ponto a porcentagem de O&G é próximo a 8,7%).

O Gráfico 22 apresenta a superfície de resposta obtida para óleos e graxas em função da porcentagem de borra oleosa de petróleo e tempo de cura.

O Gráfico 22 indica que a menor porcentagem de óleos e graxas é alcançada quando a BOP está em torno de 10% e o tempo de cura é um pouco maior que 15 dias, ou seja, a menor porcentagem de O&G está ocorrendo no interior da superfície, local onde se encontra o ponto ótimo.

Gráfico 22 - Superfície de resposta para óleos e graxas

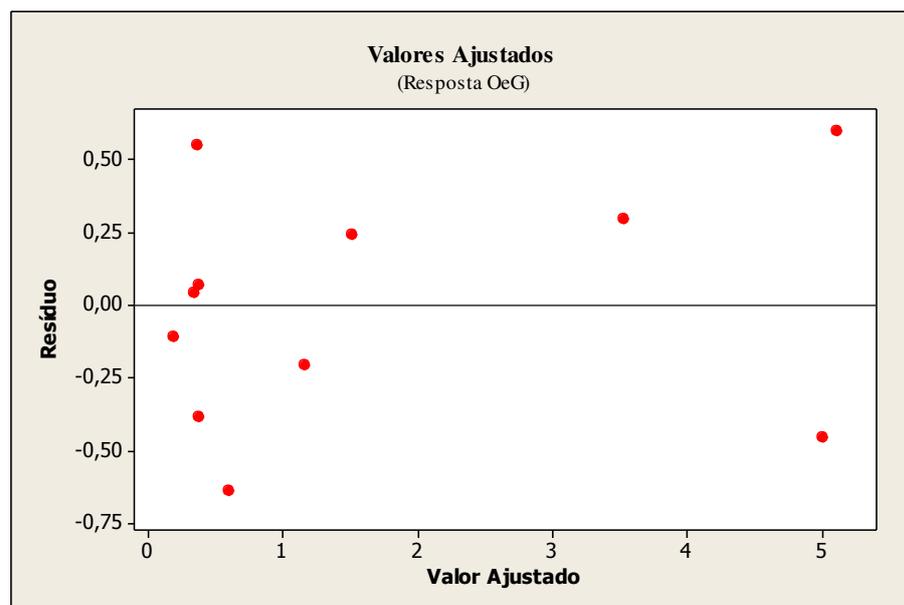


Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Também é possível observar no Gráfico 22, que a imobilização do contaminante é sensível a mudança de %BOP e tempo de cura, dessa forma pode-se dizer que o gráfico da superfície de resposta para O&G apresenta curvatura característica de fatores com interações significativas, o que de fato é comprovado pela ANOVA, onde a interação entre os fatores apresentou um valor p menor que 0,05, ou seja, a interação entre os fatores influencia na variável resposta.

O Gráfico 23, apresenta os resíduos contra os valores ajustados para a resposta da análise de óleos e graxas realizada na fração sólida do material E/S.

Gráfico 23 - Resíduos contra os valores ajustados para Óleos e Graxas em base seca



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A partir do Gráfico 23 é possível observar que, os valores ajustados e os resíduos seguem uma distribuição normal e aleatória, não apresentam padrões como forma de sino, de arco ou concentração de pontos acima ou abaixo da linha central, que indicaria que o modelo não estaria adequado. Este resultado demonstra a confiabilidade do modelo, ou seja, o gráfico de resíduos mostra que o modelo quadrático é adequado.

4.6 CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO E OTIMIZAÇÃO

A borra oleosa de petróleo foi submetida ao ensaio de lixiviação e então classificada segundo a ABNT NBR 10004 (2004), como resíduo perigoso, pertencendo a Classe I, por apresentar teores de Cromo e DQO acima dos limites máximos permitidos.

Em seguida esta borra oleosa de petróleo foi submetida à estabilização por solidificação e logo após foi realizado os ensaios de lixiviação e solubilização e, em seguida, realizada as análises de DQO, O&G e determinação de Cromo no líquido lixiviado e solubilizado.

A partir das respostas das análises de DQO, O&G e determinação de Cromo, esse material foi classificado segundo a ABNT NBR 10004, (2004) (Resíduos sólidos – Classificação), com o auxílio dos limites máximos permissíveis propostos na pesquisa (Esses limites máximos permissíveis estão dispostos na Tabela 30) e os limites máximos permissíveis para o Cromo que consta no anexo F da norma ABNT NBR 10004, (2004), que

também se encontra no anexo D deste trabalho de pesquisa, dessa forma, a classificação de todos os tratamentos está disposto no Quadro 4.

Quadro 4 - Classificação após estabilização por solidificação

Tratamento	Cromo	DQO	O&G
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	Não Inerte (IIA)	Classe I	Não Inerte (IIA)
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)	Não Inerte (IIA)

LEGENDA - DQO: Demanda química de oxigênio; O&G: Óleos e graxas; IIA: Classe

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Todos os tratamentos foram classificados como não perigoso (Classe II), com exceção do T2 que apresentou uma concentração de DQO de 1327,6 mg.L⁻¹, ou seja, acima do limite máximo permitido que é de 1000 mg.L⁻¹ proposto na presente tese. Dessa forma, este material resultante permaneceu perigoso.

Como se observa no Quadro 4, os tratamentos T1, T3, T4, T5, T6 e T7 foram classificados como resíduo não inerte pertencente a classe IIA. Este resultado mostra que a aplicação da E/S teve êxito, uma vez que, o tratamento possibilitou converter o material de perigoso (Classe I) para não perigoso (Classe IIA) (exceção do T2).

A Tabela 49 apresenta os percentuais de borra oleosa de petróleo e tempo de cura que geraram as respostas otimizadas.

Tabela 49 - Ponto ótima resultante do tratamento da borra oleosa de petróleo

Parâmetro	%BOP	tc	Resposta Otimizada
RC (MPa)	5,0	7,0	19,8
CAA (%)	12,5	17,5	13,7
U/S (%)	5,0	28,0	1,8
O&G _{lix.} (mg.L ⁻¹)	5,0	7,0	6,7
Cr _{lix.} (mg.L ⁻¹)	5,0	7,0	0,54
DQO _{lix.} (mg.L ⁻¹)	5,0	28,0	93,7
O&G _{sol.} (mg.L ⁻¹)	5,0	28,0	16,0
Cr _{sol.} (mg.L ⁻¹)	5,0	7,0	0,51
DQO _{sol.} (mg.L ⁻¹)	-	-	-
O&G _{Base Seca} (%)	11,53	26,9	0,31

LEGENDA – RC: Resistência à compressão; CAA: Capacidade de absorção de água; U/S: Umdificação e secagem; O&G_{lix.}: Óleos e graxas no líquido lixiviado; Cr_{lix.}: Cromo no líquido lixiviado; DQO_{lix.}: Demanda química de oxigênio no líquido lixiviado; O&G_{sol.}: Óleos e graxas no líquido solubilizado; Cr_{sol.}: Cromo no líquido solubilizado.

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A Tabela 49 apresenta os parâmetros estudados para avaliar a E/S da borra oleosa de petróleo, as respostas otimizadas, assim como os níveis dos fatores que produziram essas respostas.

Os gráficos de ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação que mostra os pontos ótimos encontram-se no Apêndice E (Gráfico E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7 e E8).

Para resistência à compressão a resposta foi otimizada, especificando maximizar a resposta, isto porque o objetivo foi obter a resposta mais alta ou a maior resposta, ou seja, a %BOP e tempo de cura que promovesse a maior RC, sendo assim, a resposta otimizada para RC encontrada foi igual a 19,8MPa.

Para DQO, O&G e Cromo no líquido lixiviado, DQO, O&G e Cromo no líquido solubilizado e CAA e U/S o objetivo foi encontrar os níveis dos fatores que minimizasse a resposta, assim, a menor resposta é o ideal, então foi especificado minimizar a mesma.

A respostas minimizada foi 6,7 mg.L⁻¹ para O&G_{lix.}, para Cromo no líquido lixiviado de 0,54 mg.L⁻¹ e 0,51 mg.L⁻¹ para a concentração de Cromo no líquido solubilizado.

Como se pode observar para resistência à compressão, óleos e graxas e concentração de Cromo no extrato lixiviado e concentração do Cromo no extrato solubilizado são obtidas as

melhores respostas quando os fatores estavam nos seus níveis baixos, isto é, para %BOP com 5,0% e para tempo de cura com 7 dias.

Verificou-se ainda que para umidificação e secagem, demanda química de oxigênio do líquido lixiviado e óleos e graxas do líquido solubilizado, o nível baixo para %BOP e o nível alto para o tempo de cura promoveram as respostas otimizadas para estes parâmetros.

O único parâmetro que apresentou uma resposta otimizada gerada pelos níveis dos fatores correspondente ao ponto central foi o de capacidade de absorção de água, no qual a melhor resposta foi 13,7%.

4.7 BALANÇO DE MASSA E EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS NA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO

4.7.1 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 equação 4.

Os valores das massas aplicadas, atenuadas e lixiviadas dos tratamentos estão apresentadas na Tabela 50.

Tabela 50 - Balanço de massa para óleos e graxas

Tratamento	Massa Aplicada (mg)	Massa Lixiviada (mg)	Massa Atenuada (mg)	Eficiência de Transformação (%)
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	60,03	12,76	47,27	78,7
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	60,03	26,25	33,78	56,3
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	60,03	17,93	42,10	70,1
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	60,03	19,44	40,59	67,6
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	60,03	22,41	37,62	62,7
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	60,03	21,85	38,18	63,6
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	60,03	36,06	23,97	40,0

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

De acordo com os dados observados na Tabela 50, a menor atenuação ocorreu para o tratamento T7 (12,5% BOP e 17,5 dias de cura), onde foram atenuados 23,97 mg de O&G, em função da massa aplicada de 60,03 mg de O&G e 36,06 mg de O&G lixiviado.

A maior eficiência de transformação foi observada no tratamento T1, onde neste tratamento, foi observada uma eficiência de 78,7%. A massa aplicada de 60,03 mg, é o montante de borra oleosa de petróleo a ser tratada, deste total, 12,76 mg foi lixiviada e 47,27 mg ficou retida na matriz cimentícia, para o tratamento T1.

4.7.2 Avaliação da Eficiência de Retenção de Óleos e Graxas da Borra Oleosa

A Tabela 51 apresenta o teor de O&G do líquido lixiviado da borra bruta (antes do tratamento), teor de O&G do material tratado (após E/S) e a eficiência de retenção de óleos e graxas na borra.

Tabela 51 – Eficiência de retenção de óleos e graxas

Tratamento	O&G(mg.Kg ⁻¹)	O&G(mg.Kg ⁻¹)	Eficiência de Retenção (%)
	Borra Bruta	Tratado	
T ₁ (BOP= 5% e tc=7dias)	920,0	134,0	84,7
T ₂ (BOP=20% e tc=7dias)	920,0	280,0	62,0
T ₃ (BOP=5% e tc=28dias)	920,0	186,0	78,7
T ₄ (BOP=20% e tc=28dias)	920,0	204,0	72,3
T ₅ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	920,0	233,2	71,0
T ₆ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	920,0	226,6	71,8
T ₇ (BOP=12,5% e tc=17,5dias)	920,0	373,4	53,6

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

O tratamento T1 apresentou o maior percentual de eficiência de retenção (84,7%), seguido do tratamento T3 (78,7%). Nesses dois tratamentos, foram incorporados os menores percentuais de borra oleosa (5,0% de BOP) nas matrizes cimentícias.

Os tratamentos que apresentaram os menores percentuais de retenção foram os tratamentos T2 e T7, onde no tratamento T2 foi incorporado 20% de BOP e curado a 7 dias. Observa-se que, a medida que se aumenta a massa da borra de petróleo, a eficiência de retenção diminui, isto porque contaminantes orgânicos podem afetar a cura das matrizes

cimentícias, uma vez que estes contaminantes podem ser absorvidos pela superfície de cimento e afetam a cinética de hidratação.

Ramos (2011) e Bandeira (2012) alcançaram resultados semelhantes ao da presente pesquisa quando trataram borra de petróleo por meio da E/S, obtendo porcentagens de eficiência de retenção acima de 65%.

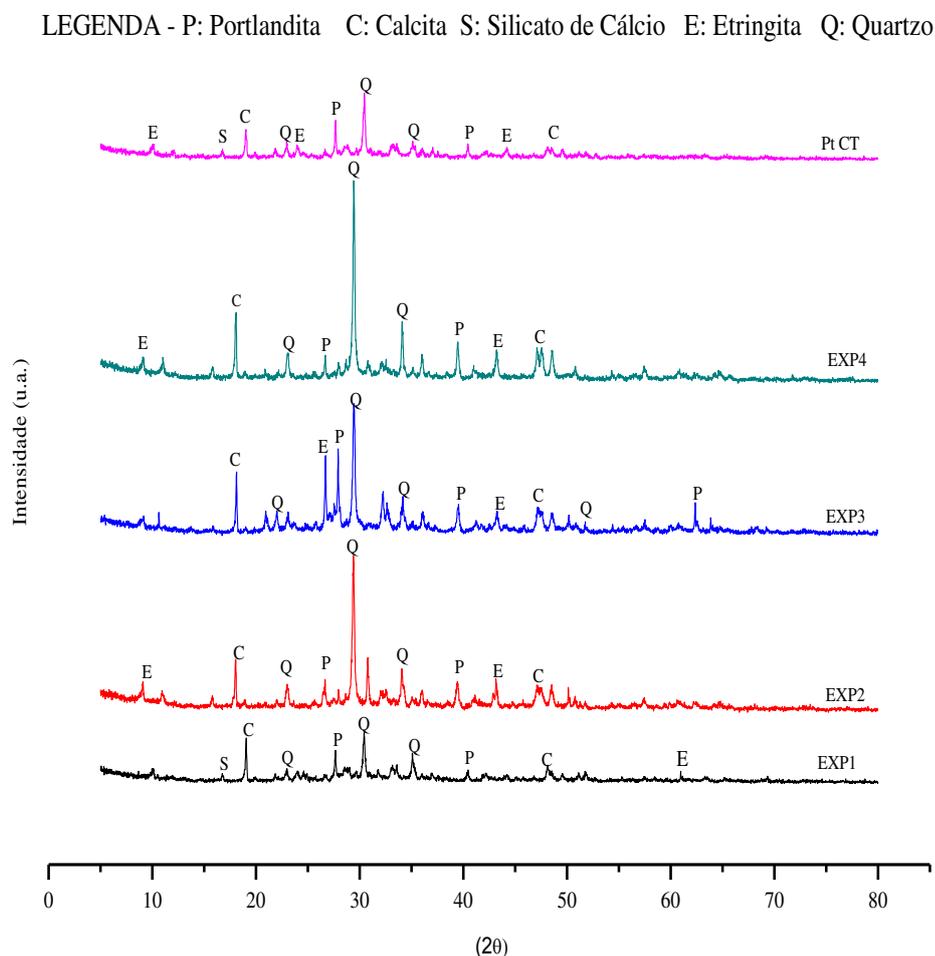
4.8 CARACTERIZAÇÃO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS

4.8.1 Difração de Raio X (DRX)

As mudanças nas fases cristalinas do material E/S incorporado com a borra oleosa foram determinadas por meio de DRX. Difractogramas revelam dados de informação de estrutura de fase, químicas e cristalinas que proporcionam uma melhor compreensão sobre os produtos da reação da borra tratada (YIN et al., 2008).

Os difratogramas de raios X das matrizes cimentícias confeccionadas com as combinações dos pontos fatoriais e a matriz do ponto central são apresentados no Gráfico 24.

Gráfico 24 - Difratoformas (DRX) das matrizes de cimento



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Observa-se no Gráfico 24 as fases comumente detectadas em uma matriz de cimento, sendo elas a Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), também a fase etringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$), que normalmente se forma no início da hidratação do cimento. Esta fase é formada através da reação de cálcio e alumina em cimento com sulfato inerentemente presentes na pasta de cimento ou introduzidos no sistema por meio de uma fonte externa (CHRYSOCHOOU e DERMATAS, 2006). Etringita é normalmente presente em grande quantidade no tempo de cura de 1-7 dias e gradualmente ausente após 28 dias de cura (Yin et al., 2008).

A Portlandita também foi relatado, por estar presente em pasta de lodo de galvanoplastia e cimento hidratada por Asavapisit et al., (2005). Pinheiro e Holanda (2013) observaram que a adição de borra oleosa de petróleo para a formulação de telha causou

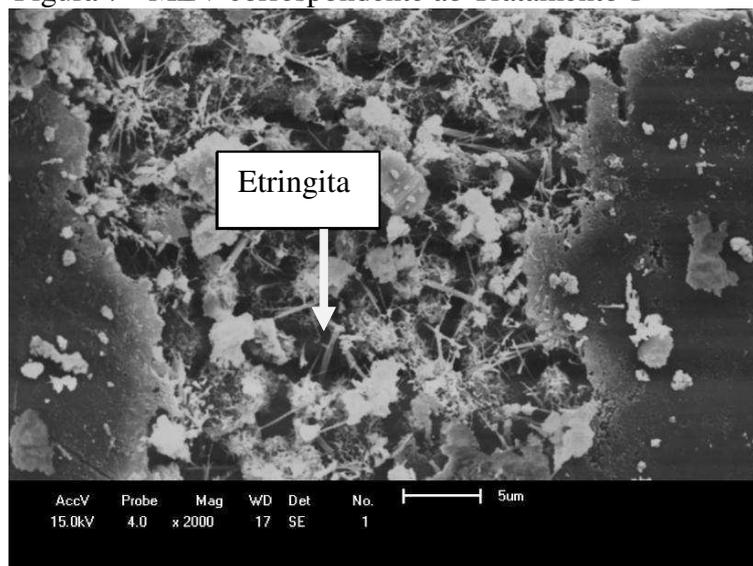
apenas pequenas diferenças na intensidade dos picos de difração e Patel e Pandey (2012) observaram que a ausência de picos de Portlandita indicou o retardo da hidratação devido à adição de um lodo químico. Como observado no Gráfico 24 e em concordância com as pesquisas citadas, observa-se que a presença dos picos característicos da Portlandita, do Silicato de Cálcio e da Etringita nesta pesquisa, indica que a adição do resíduo borra de petróleo não afetou as reações de hidratação das matrizes cimentícias e foi observado que aumento de BOP nas matrizes causou um pequeno acréscimo na intensidade dos picos de DRX.

4.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fases formadas no processo de hidratação das matrizes cimentícias foram observadas por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura. Essa análise foi realizada nas matrizes cimentícias incorporadas com a borra oleosa de petróleo e curadas à temperatura ambiente.

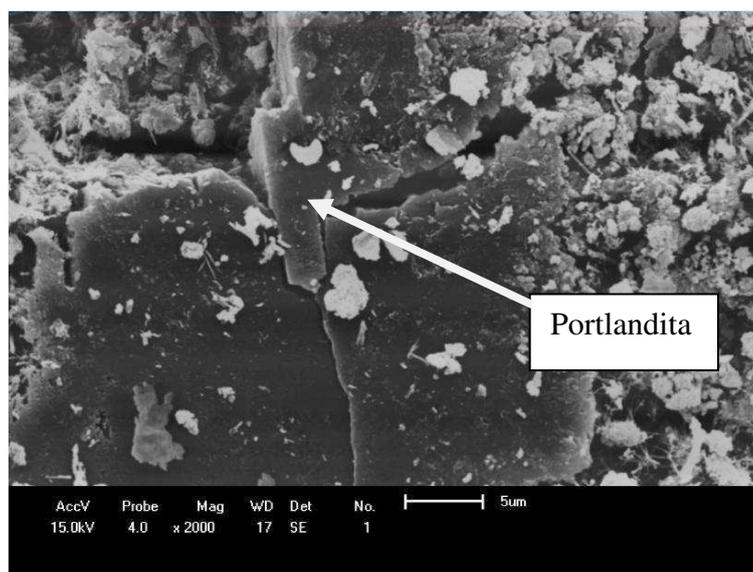
As Figuras 7 e 8 apresentam micrografias, obtidas no MEV para ampliação de 2000x, de amostras de matriz cimentícia incorporada com 5% de borra oleosa de petróleo e curadas a sete dias (Tratamento T1) mostrando a Etringita (Figura 7) e a Portlandita (Figura 8).

Figura 7 - MEV correspondente ao Tratamento 1



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Figura 8 - MEV correspondente ao Tratamento 1

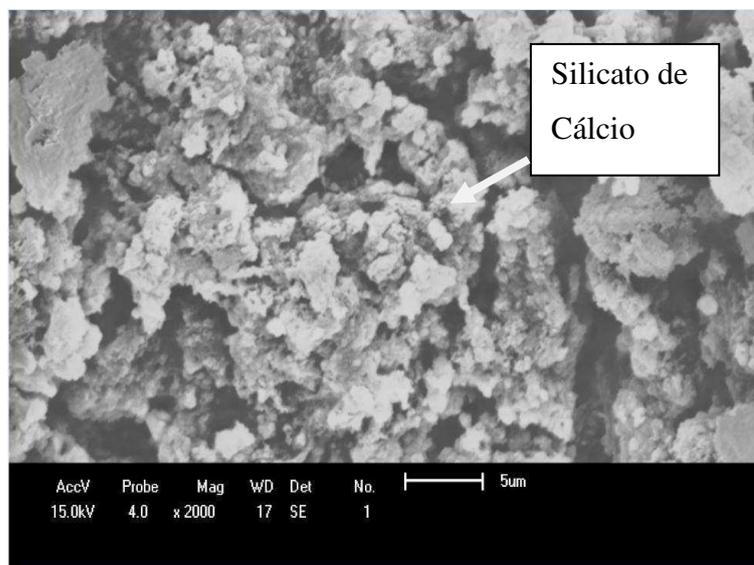


Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Nas Figuras 7 e 8, observa-se a presença de produtos típicos das reações de hidratação do cimento. É identificada, a Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o Silicato de Cálcio (Ca_2SiO_4) que conferem resistência mecânica a matriz cimentícia, e a Etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4).3(\text{OH})12.26(\text{H}_2\text{O})$) (cristais em forma de agulha) que é responsável pela na resistência mecânica em tempos de cura menores.

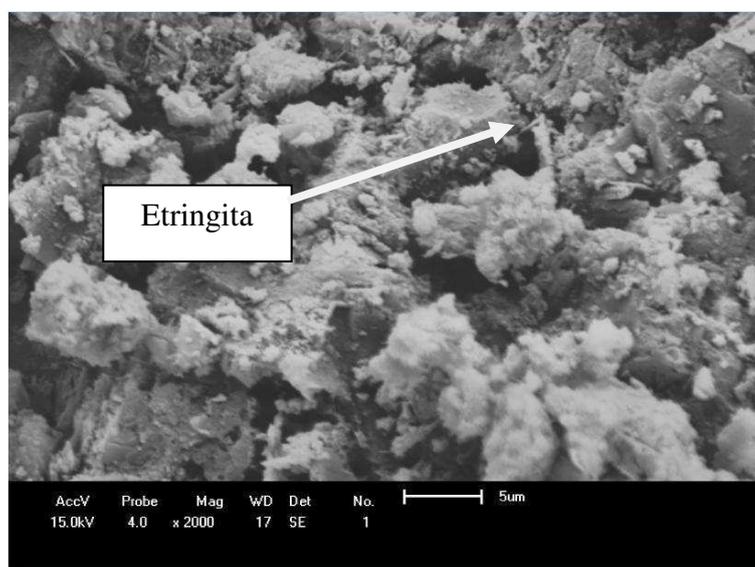
As Figuras 9 e 10 apresentam micrografias, obtidas no MEV para ampliação de 2000x, de amostras de matriz cimentícia incorporada com 5% de borra oleosa de petróleo e curada a 28 dias (Tratamento T3) mostrando o Silicato de Cálcio (Figura 9) e a Etringita (Figura 10).

Figura 9 - MEV correspondente ao Tratamento 3



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Figura 10 - MEV correspondente ao Tratamento 3



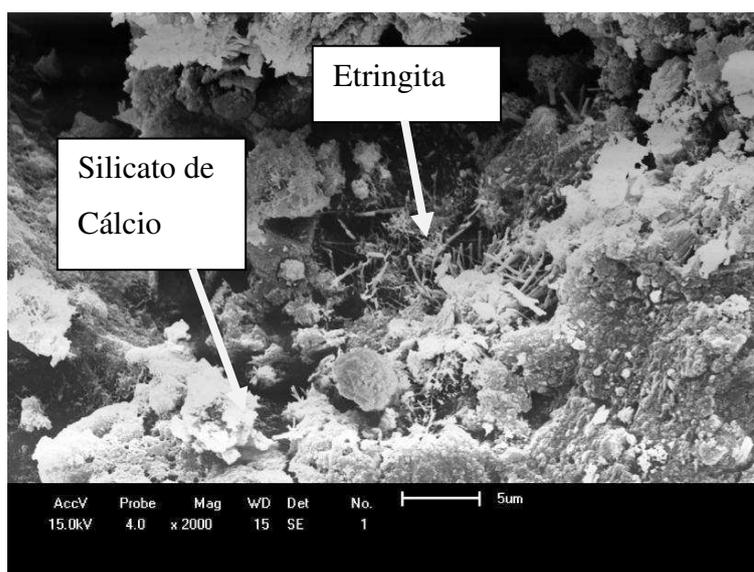
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Nas Figuras 9 e 10, observa-se uma elevada quantidade de Silicato de Cálcio sendo representado por aglomerados em forma de esponjas, este último confere resistência mecânica as matrizes cimentícias e a presença de Etringita representada por cristais em forma de agulha. Foi possível observar que as agulhas de Etringita são mais nítidas na matriz curada a 7 dias

isto porque a Etringita é formada em grande quantidade nos primeiros sete dias de hidratação e gradualmente ausente após 28 dias.

A Figura 11 apresenta micrografia, obtidas no MEV para ampliação de 2000x, de amostras de matriz cimentícia incorporada com 20 % de borra oleosa de petróleo e curada a 7 dias (Tratamento T2).

Figura 11 - MEV correspondente ao Tratamento 2



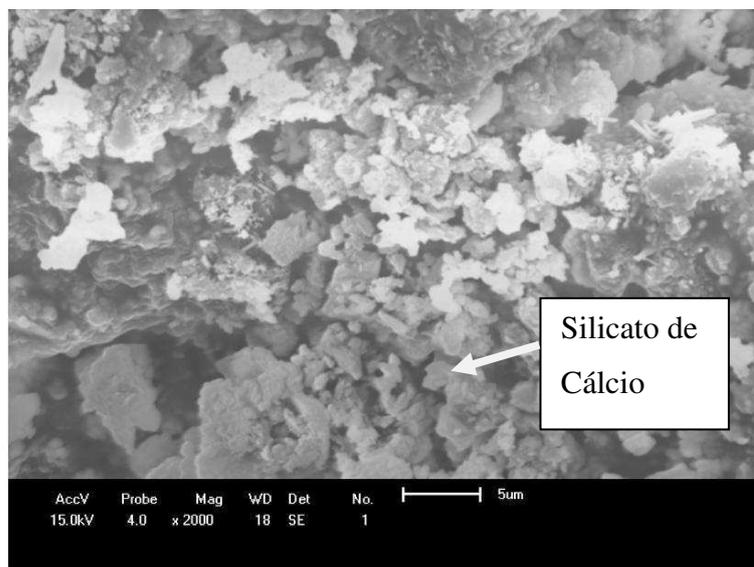
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Na Figura 11 também foi observado a presença de produtos das reações de hidratação do cimento. Foram eles: Silicato de Cálcio e a Etringita. No entanto, não foi possível observar a presença de Portlandita.

Isto pode ter ocorrido devido ao tamanho da amostra ter sido muito grande ocasionando a formação de sombreamento nas áreas, ou as reações pozolânicas já estavam avançadas, uma vez que a redução da quantidade de portlandita é o principal indício da ocorrência deste tipo de reação.

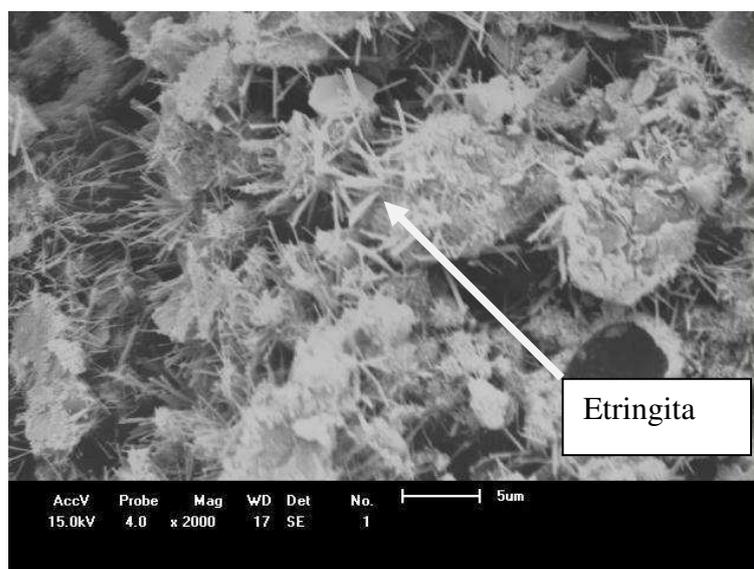
As Figuras 12 e 13 apresentam micrografias, obtidas no MEV para ampliação de 2000x, de amostras da matriz cimentícia incorporada com 20 % de borra oleosa de petróleo e curadas a 28 dias (Tratamento T4).

Figura 12 - MEV correspondente ao Tratamento 4



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Figura 13 - MEV correspondente ao Tratamento 4



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Nas Figuras 12 e 13, não é possível observar a presença de Portlandita, no entanto, uma considerável quantidade de Etringita é visível, isto indica que, decorrido os 28 dias ela não se decompôs totalmente, indicando que o resíduo borra de petróleo, possivelmente causou um retardo dessas reações, o que pode ter ocorrido é o óleo presente no resíduo ter se depositado sobre os grãos de cimento não hidratado levando a um atraso no tempo de reação. Segundo Suthersan (1997), os contaminantes a base de óleos e graxas podem cobrir os grãos

de cimento, evitando a reação entre a água e o cimento. Alguns contaminantes orgânicos podem ser absorvidos pela superfície de cimento e retardar severamente a hidratação do mesmo.

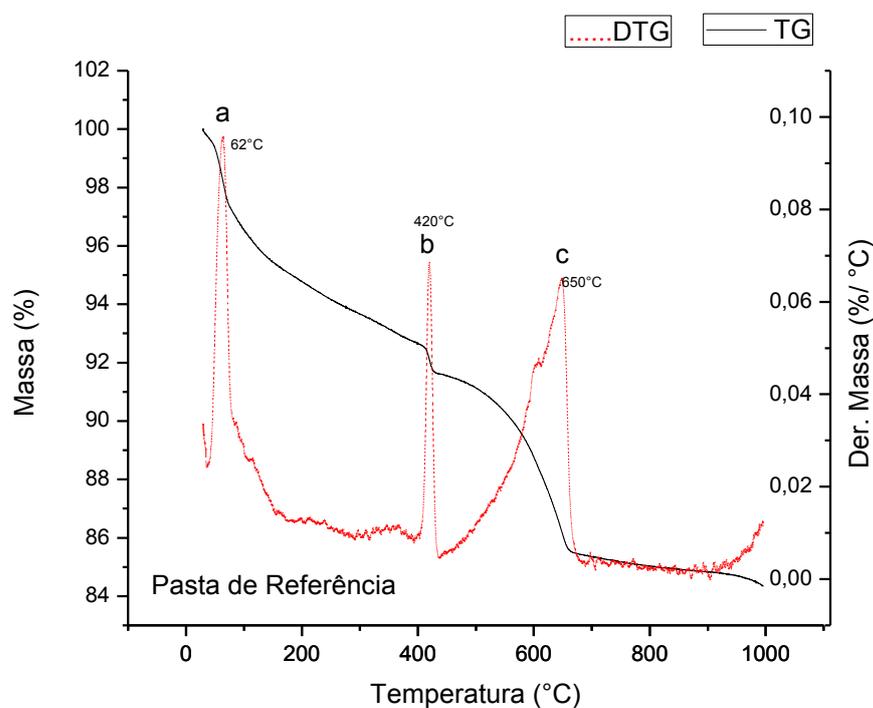
Diante dos dados de resistência à compressão e observando as imagens obtidas por MEV, pode-se observar que a borra de petróleo não interferiu significativamente nas reações de hidratação do cimento, sendo formados os principais produtos da hidratação, que são eles: portlandita, silicato de cálcio e etringita.

4.8.3 Análise Termogravimétrica

Foi utilizada a técnica de TG/DTG para avaliar as faixas de temperaturas onde ocorreram as perdas de massas.

O Gráfico 25 apresenta a curva TG/DTG, da pasta de referência (T0), ou seja, a matrizes sem resíduo, contendo apenas cimento e areia.

Gráfico 25 - Curvas TG/DTG, da amostra T0, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio

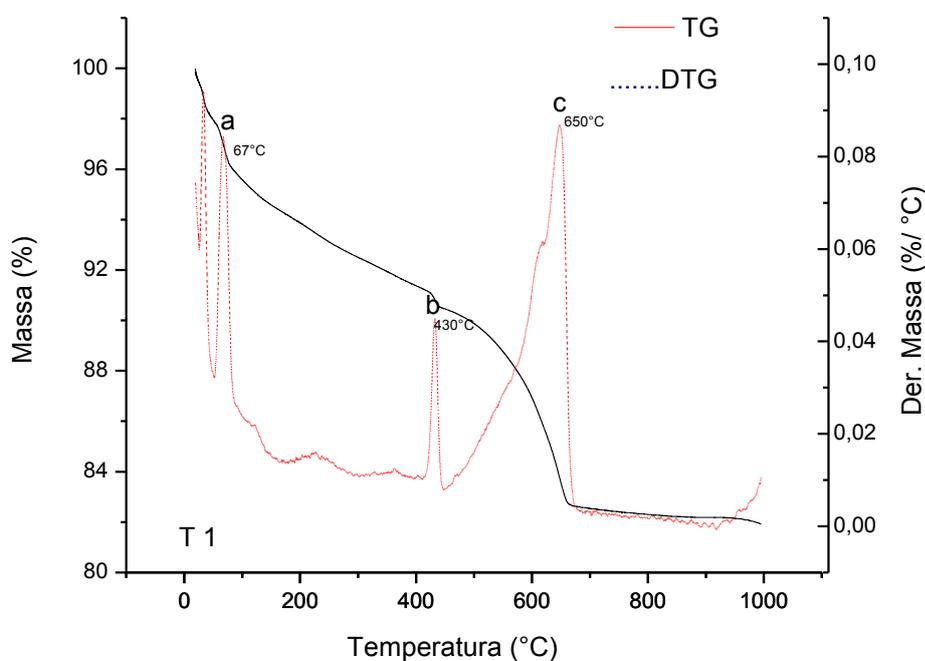


Fonte: Dados da pesquisa (2015).

No Gráfico 25 pode-se verificar uma perda de massa, em torno de 2,8%, até 80 °C devido à umidade da amostra. Em torno dos 420°C, a perda de massa foi de cerca de 8% referente a desidroxilação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Observa-se uma perda de massa total do cimento até 1000°C de 15,6%.

Os Gráficos 26, 27, 28 e 29 apresentam as curvas TG/DTG, das amostras de matrizes de cimento curadas a sete e vinte e oito dias e incorporadas com 5 e 20% de borra oleosa de petróleo, correspondentes aos tratamento T1, T2, T3 e T4.

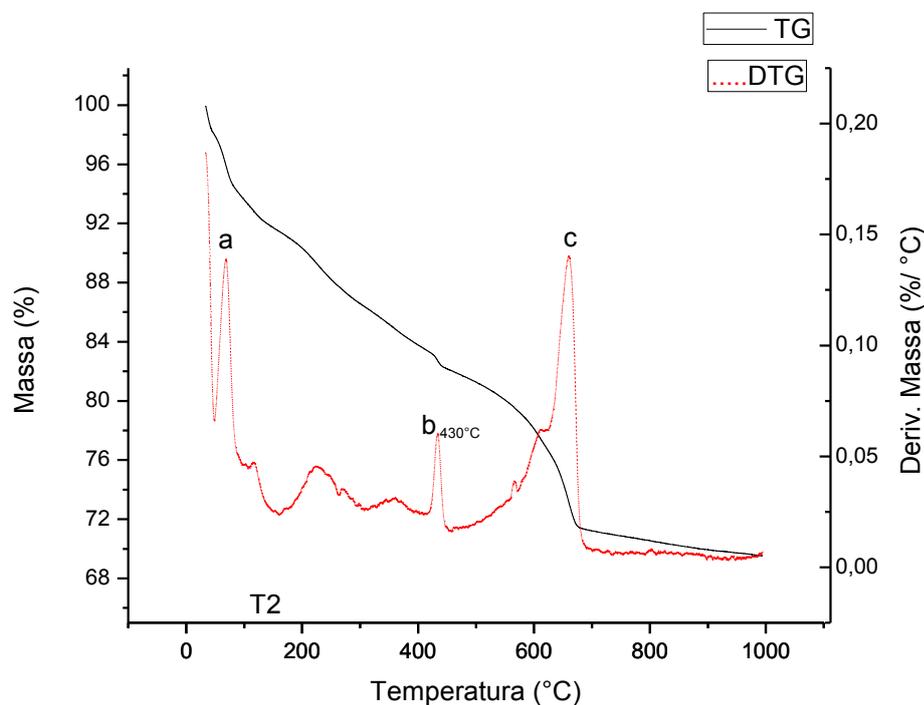
Gráfico 26 - Curvas TG/DTG, da amostra T1, a razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Verifica-se, nas curvas TG/DTG do tratamento T1, uma perda de massa inicial em torno de 80°C de 3,87%, o que pode ser atribuída a água livre não combinada. Em torno de 430°C a perda foi de 9,06%, que é a referente ao CH e a 1000°C essa perda foi de 18,1%, referente a volatilização dos resíduos de petróleo (hidrocarbonetos) que contribui para a perda de peso dos resíduos de petróleo durante as altas temperaturas de queima (PINHEIRO E HOLANDA, 2009).

Gráfico 27 - Curva TG/DTG, da amostra T2, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio

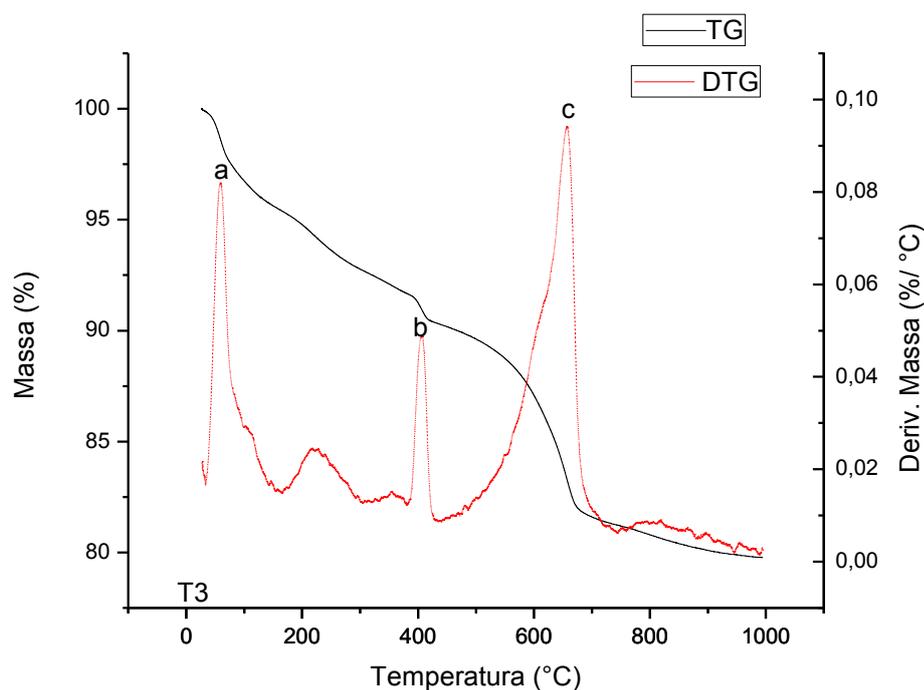


Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Para o tratamento T2 a redução de massa até 80°C foi de aproximadamente 5,3%, referente à perda da água livre. A 430°C tem-se uma perda de massa de 17% referente a perda de água quimicamente combinada com CH e a 1000°C essa perda total chegou a 30,5%.

Observa-se que, à medida que aumenta a porcentagem de borra de petróleo (T1 para T2), ocorre uma diminuição dos picos característicos dos produtos hidratados presentes na matriz cimentícia.

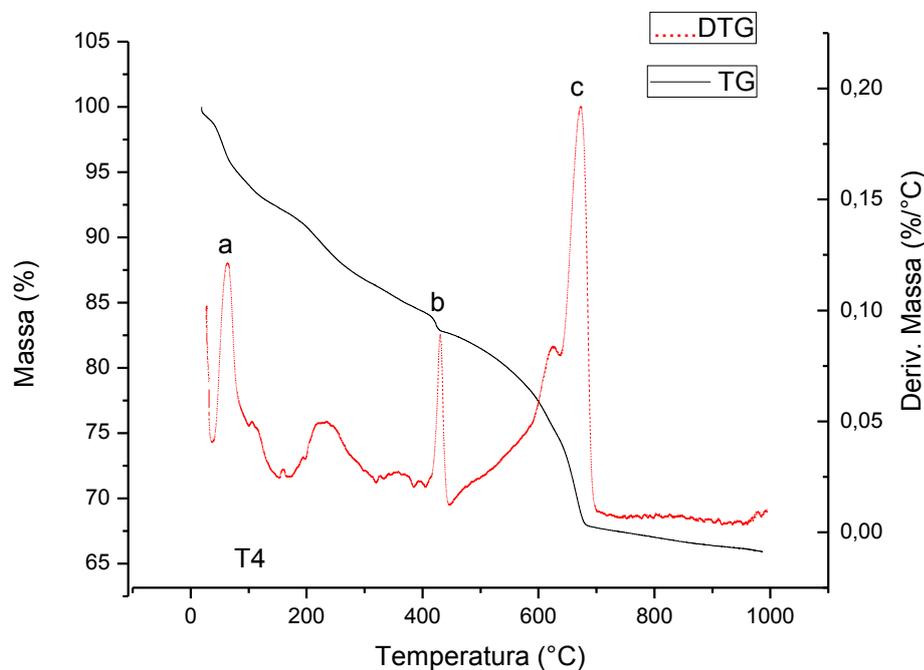
Gráfico 28 - Curva TG/DTG, da amostra T3, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

As perdas de massa para o tratamento T3 foram de 2,6% a 80°C, após a temperatura atingir 430°C a perda de massa foi de 9,6% e a 1000°C de 20,2%. Observa-se uma diferença de 2,1% de perda de massa entre o tratamento T1 e T3. Entre 440-580°C há uma perda de massa de 3,3%, essa perda está relacionada a dehidroxilação do Ca(OH)_2 e entre 580 a 1000°C há uma perda de 9,5% de massa, que é devido a decarbonatação do CaCO_3 .

Gráfico 29 - Curva TG/DTG, da amostra T4, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de Nitrogênio



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

No Tratamento T4 a perda de massa a 1000°C foi de 34%, bem superior a perda do T3, isto porque neste último tratamento a porcentagem de resíduo é menor, de 5% de BOP. O aumento dessa perda de massa (do T3 para o T4) está relacionada a combustão e volatilização da matéria orgânica presente na borra de petróleo que está retida na matriz de cimento, uma vez que o T4 tem maior porcentagem de borra oleosa de petróleo incorporada.

Os perfis TG/DTG constatarem reações características que acontecem em pasta de cimento hidratadas quando submetidas a um aumento de temperatura. Como se pode observar, as curvas para os quatro tratamentos são semelhantes. No intervalo de 25°C até 100°C observa-se uma perda de massa acentuada nos tratamentos T2 e T4, que foram os tratamentos que incorporaram uma maior porcentagem de borra de petróleo.

Como foi visto, observa-se nos gráficos (Gráfico 25, 26, 27, 28 e 29) picos característicos, os quais são:

i) DTGpico(a) = perda de água não combinada (Bhatty e Reid, 1985; Ramachandran et al, 2002; Alarcon-Ruiz et al, 2005);

ii) DTGpico(b) = desidroxilação do Ca(OH)_2 (Dweck et al, 2000; Ramachandran et al, 2002; Esteves, 2011);

iii) DTGpico(c) = decarbonatação (Malliou et al., 2007; Winnefeld et al., 2010).

Ao analisar os Gráficos 26, 27, 28 e 29, verifica-se que entre 50°C a 77°C, ocorre uma perda de perda de água não combinada, ou seja, a água livre, esse pico é observado em torno de 65°C. O pico corresponde a perda de massa pertinente ao da desidroxilação do Ca(OH)_2 , ocorreu entre 390 °C a 440 °C e apresentou um pico em volta de 433°C.

Ao analisar os quatro tratamentos, observa-se que o maior pico das curvas TG/DTG, é o correspondente ao da decarbonatação, que ocorre no intervalo de temperaturas de 450 °C a 690 °C e está próximo a 650 °C.

Ao analisar as perdas de massa individualmente para cada tratamento, observa-se que não houve uma diferença significativa entre o percentual de perda de massa da matriz de referência e dos tratamentos que foram incorporados 5% de resíduo (T1 e T3). No entanto, se verifica uma diferença significativa entre as perdas de massa dos tratamentos que foram incorporados 5% de BOP (T1 e T3) e os que foram incorporados 20% de BOP (T2 e T4), ocorrendo perdas maiores quando se incorporou uma quantidade maior de resíduo, como foi dito anteriormente, essa maior perda pode está relacionada a combustão e volatilização da matéria orgânica presente no resíduo. Ao confrontar essas massas perdidas de cada tratamento, se observa que o tempo de cura não apresentou influência significativa.

4.9 CUSTOS DO TRATAMENTO: ESTABILIZAÇÃO E SOLIDIFICAÇÃO

A aplicação do processo de estabilização por solidificação permitiu converter o resíduo borra oleosa de petróleo em um resíduo não perigoso, esta classificação foi devido a ter ocorrido uma redução dos teores de óleos e graxas, concentração do metal Cromo e demanda química de oxigênio e as concentrações desses contaminantes, após redução, terem ficado abaixo dos limites máximos permissíveis pela norma ABNT NBR 10004 (2004) e os limites máximos indicados na presente pesquisa. Esta nova categorização permite reduzir os custos de disposição deste resíduo e/ou utilizar o mesmo na construção civil como argamassa.

Foi realizado um levantamento do custo para disposição do resíduo borra oleosa de petróleo em três aterros de resíduos industriais, com o objetivo de levantar dados sobre o custo para recebimento deste resíduo. Sendo assim, a Tabela 52 apresenta a cotação pelos

aterros pesquisados para prestação deste serviço. O orçamento, o qual foi obtido via proposta comercial, encontra-se no Anexo C.

Tabela 52 – Cotação para disposição de borra oleosa de petróleo em aterro de resíduo industrial

Aterro Industrial	Cotação (R\$)
A	750,00 / Tonelada
B	700,00/Tonelada
C	680,00 /Tonelada

Fonte: Dados da pesquisa (2015)

Em conformidade com a cotação dos aterros industriais pesquisados (Tabela 52), o custo médio (média do custo: A, B e C), para disposição de uma tonelada de borra oleosa de petróleo, o qual é classificado como resíduo perigoso (Classe I), é de R\$710,00 (setecentos e dez reais).

A Tabela 53 apresenta a massa de cimento, areia, borra oleosa de petróleo e água para os tratamentos do planejamento fatorial. Estes dados foram utilizados para o cálculo do custo para tratar a borra oleosa de petróleo usando a E/S.

Tabela 53 – Massas individuais para confecção das matrizes cimentícias

Tratamento	CPC (g)	Areia (g)	BOP (g)	H₂O (ml)	H₂O (m³)
Fatorial (5,0% BOP)	109,25	218,5	17,25	52,4	0,0000524
Fatorial (20% BOP)	92,0	184,0	69,00	39,6	0,0000396
Axial (1,89% BOP)	112,83	225,65	6,52	56,4	0,0000564
Axial (23,11% BOP)	88,42	176,85	79,73	33,6	0,0000336
Centrais (12,5% BOP)	100,62	201,25	43,13	45,3	0,0000453

LEGENDA – CPC: Cimento Portland Composto; BOP: Borra oleosa de petróleo.

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

A Tabela 54 apresenta as quantidades de areia, cimento e água para tratar 1(uma) tonelada de borra oleosa de petróleo, empregando a estabilização por solidificação. Esses dados foram obtidos a partir de cálculos, tomando como base as quantidades referidas na Tabela 53.

Tabela 54 - Custos individuais de cimento, areia e água para tratar uma tonelada de borra oleosa de petróleo

Tratamento	Borra Oleosa de Petróleo (kg)	Quantidade de Cimento (kg)	Areia (kg)	Água (m³)
5% BOP	1000	6333,3	12666,7	3,04
20% BOP	1000	1333,3	2666,7	2,30
12,5%	1000	2332,9	4666,1	2,63

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

A partir de dados coletados, tomaram-se como referência os valores seguintes:

- 1 m³ de água: R\$ 6,55 (Industria)
- 1 m³ de areia (1400kg): R\$ 60,00
- 50 kg de cimento: R\$ 22,00

Sendo assim, a Tabela 55 apresenta os custos para tratar 1 (uma) tonelada de borra oleosa de petróleo, aplicando o processo de estabilização por solidificação, lembrando que os cálculos desprezaram os custos de energia, mão de obra e demais custos diretos e indiretos inerentes ao processo.

Tabela 55 – Custos individuais para os tratamentos referentes aos níveis estudados

Custo (Reais)	Cimento	Custo Areia	Água	Custo Total
Tratamento				
5% BOP	2786,6	542,80	19,9	3349,3
20% BOP	586,6	114,25	15,1	716,76
12,5%	1026,5	199,97	17,2	1243,67

Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Ao analisar os dados da Tabela 55, verifica-se que, à medida que é incorporado mais resíduo, o custo do processo diminui isto porque, com a adição do resíduo borra oleosa de petróleo, a adição dos outros componentes é diminuída, em especial a do cimento, que tem um valor financeiro relevante para o processo.

Mater et. al., (2006) observaram que apesar do processo de estabilização por solidificação permitir a classificação do resíduo inicial de perigoso (Classe I) para a não perigoso (Classe II) após a E/S, a relação massa/volume do produto residual aumenta após o tratamento (3 kg de resíduos gera 20 kg de blocos de concreto comerciais), o autor afirma que este fato poderia ser um problema econômico quando os produtos estabilizados/solidificados são depositados em aterros, mas se considerarmos a reutilização deste produto como blocos de concreto, o equilíbrio econômico final é positivo.

O autor cita como exemplo, os custos da disposição de um solo contaminado com a borra de petróleo em aterro, que são geralmente na ordem de US \$ 100-200 por tonelada de resíduo, enquanto uma tonelada de blocos de concreto para leito de estrada (com 15% de constituição de resíduos) rende cerca de US \$ 300 (MATER et. al., 2006).

Harbottle et.al., (2007) realizaram um estudo comparativo da sustentabilidade técnica do tratamento de um local contaminado usando estabilização por solidificação e eliminação em aterro. Foi comparado custos e benefícios globais das duas técnicas. A E/S apresentou um custo estimado de recuperação de cerca de £ 28 t⁻¹ de solo. Para eliminação em aterro o custo estimado foi de aproximadamente £ 55 t⁻¹ de solo. Assim, a E/S foi classificado como tendo um impacto inferior (incluindo o custo) do que a disposição em aterro.

Ao confrontar os dados da Tabela 52 aos da Tabela 55, na presente pesquisa, também se percebe que o tratamento deste resíduo é promissor. Tomando como referência o tratamento com 20% de BOP (com 28 dias de tempo de cura, pois o tratamento com 20% de BOP e 7 dias de tc não foi eficiente do ponto de vista ambiental), que foi o tratamento que apresentou o menor custo, sendo, portanto, viável para ser aplicado como tratamento para a borra oleosa de petróleo do ponto de vista econômico, verificar-se que, é menos dispendioso para a indústria, tratar este resíduo ao invés de encaminhá-lo para um aterro de resíduo industrial.

Ao tratar a borra oleosa de petróleo através do processo de E/S, a indústria também estará agregando um valor ao mesmo, pois este composto gerado poderá ser utilizado na construção civil, em diversos usos, tais como: assentamento de alvenarias, revestimentos, pisos, argamassas para injeções.

Sendo assim, a aplicação da tecnologia de estabilização por solidificação, para tratar borra oleosa de petróleo, pode ser economicamente interessante tanto para a indústria da construção como para as refinarias de petróleo.

4.10 ROTAS DE DESTINAÇÃO DOS MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO

Os materiais estabilizados por solidificação incorporada com a borra oleosa de petróleo, nesta pesquisa, foram avaliados ambientalmente e seguiram uma rota de destinação. Para propor estas rotas, foi usado o Protocolo de avaliação de materiais estabilizados por solidificação (Brito, 2007).

A partir das respostas dos critérios de integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, o Protocolo de avaliações propõe várias rotas de destinação e/ou disposição dos materiais E/S. Segundo o Brito (2009) esses materiais poderão ser armazenados ou dispostos em uma das cinco rotas de destinação, que são elas: 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). Essa destinação vai depender das respostas correspondentes aos critérios de integridade e durabilidade e dos critérios de imobilização dos contaminantes.

Os ensaios de integridade e durabilidade consistem em três análises, que são elas: resistência à compressão (RC), capacidade de absorção de água (CAA) e umidificação e secagem (U/S). Para ser aprovado no ensaio de RC a matriz cimentícia deverá apresentar uma $RC \geq 1$ MPa. Para o ensaio de CAA a resposta deverá ser $\leq 40\%$ e para a U/S $\leq 15\%$ do peso inicial da matriz cimentícia. Como visto nos resultados deste trabalho, todos os experimentos do planejamento fatorial com adição de três pontos centrais, apresentaram RC maior que 1 MPa e todos os tratamentos foram aprovados nos ensaios de CAA e U/S, ou seja, os tratamentos foram aprovados nos ensaios de integridade e durabilidade, por serem aprovados em conjunto nos ensaios de RC, CAA e U/S.

Para ser aprovado no critério de imobilização dos contaminantes, o material deve ser aprovado nos ensaios de lixiviação e solubilização. Dessa forma, em relação ao critério de imobilização dos contaminantes, foi avaliada a concentração do metal Cromo, óleos e graxas e demanda química de oxigênio no líquido lixiviado, o qual foi utilizado como parâmetro de avaliação os limites propostos nesta pesquisa, que é de 100 mg.L^{-1} para o limite máximo permitido para concentração de óleos e graxas no líquido lixiviado de materiais E/S incorporados com BOP e 1000 mg.L^{-1} para DQO. Para o Cromo o LMP é de $5,0 \text{ mg Cr.L}^{-1}$, segundo o Anexo F da Norma ABNT NBR 10004 (2004).

Para os ensaios de O&G, DQO e determinação da concentração do Cromo no líquido lixiviado, todos os tratamentos apresentaram respostas abaixo de 100 mg.L^{-1} para O&G e 5,0

mg Cr.L⁻¹ para o Cromo. Para a DQO todos os tratamentos ficaram abaixo do limite máximo permissível, exceto o T2, o qual foi incorporado 20% de BOP e curado a 7 dias.

Os parâmetro de avaliação dos limites propostos nesta pesquisa, para solubilização, é de 1,0 mg.L⁻¹ para o limite máximo permitido para concentração de óleos e graxas no líquido solubilizado do materiais E/S, 10 mg.L⁻¹ para DQO e 0,05 mg.L⁻¹ para o Cromo que segue o limite máximo permitido pela Norma ABNT NBR 10004 Anexo G.

Para os ensaios de O&G, DQO e concentração do metal Cromo no líquido solubilizado, os 7 (sete) tratamentos apresentaram valores superiores ao limite máximo permissíveis, sendo assim, todos foram reprovados nos critérios de imobilização dos contaminantes, por terem sido reprovados no ensaio de solubilização, portanto, foram classificados como material estabilizado com restrição. Neste caso, é recomendada a disposição deste material em aterro de resíduo não perigoso (exceto o T2, que é foi classificado como resíduo perigoso), seguindo para a rota II (utilização com restrição), como visto no Fluxograma 2.

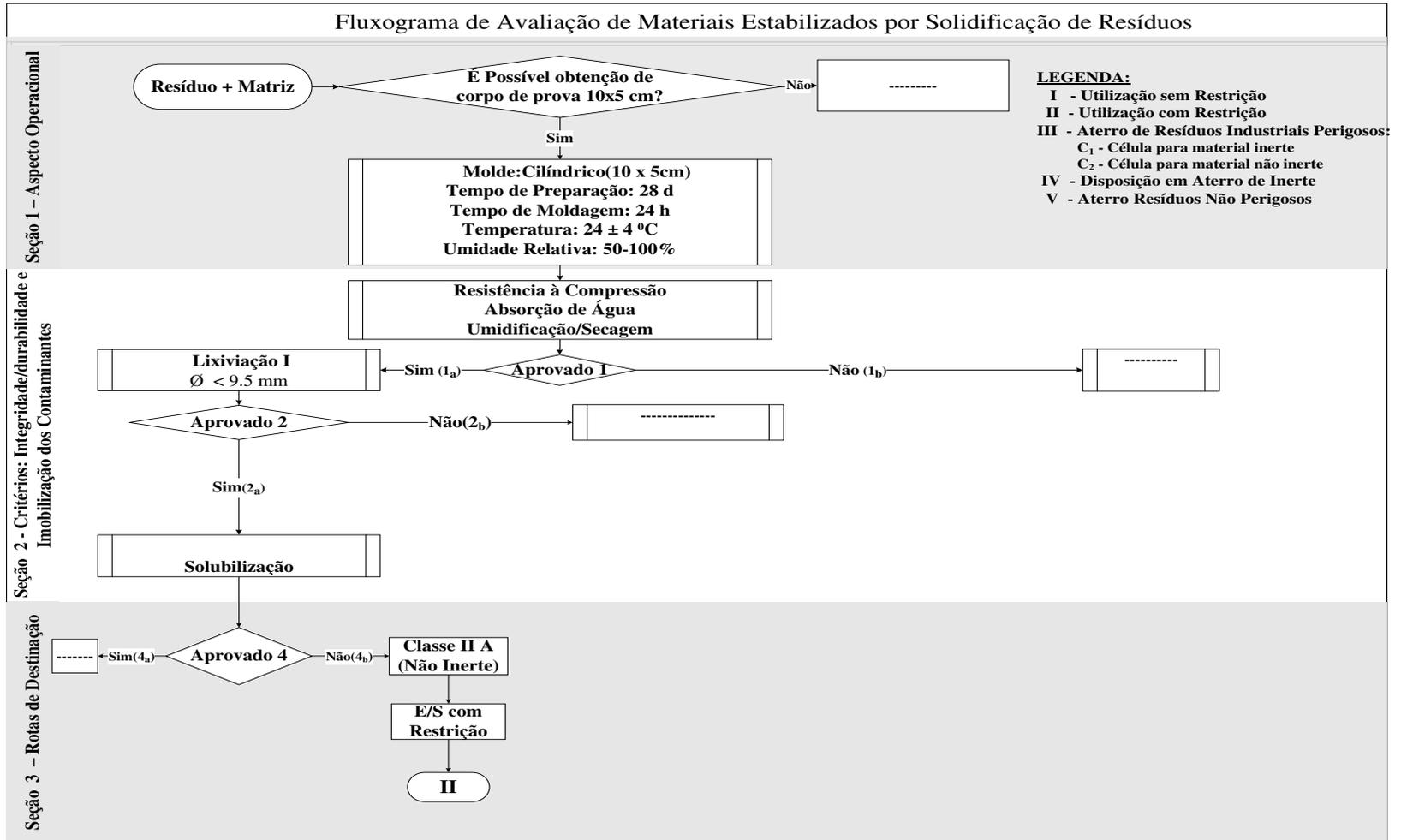
O Fluxograma 2 apresenta as rotas de destinação dos materiais resultantes dos tratamentos T1, T3, T4, T5, T6 e T7. Este fluxograma foi baseado no protocolo de avaliação de materiais E/S proposto por Brito (2007), que se encontra no anexo E.

O material resultante do tratamento T2 (incorporado com 20% de BOP e curado a sete dias) foi aprovado no critério de integridade e durabilidade, mais foi reprovado no critério de imobilização dos contaminantes, por apresentar uma concentração de DQO (1327,6 mg.L⁻¹) no líquido lixiviado, acima do limite máximo indicado na presente pesquisa, que é de 1000 mg.L⁻¹.

Em concordância com o protocolo de avaliação de materiais E/S, este material seguiu a rota de destinação III, sendo avaliado como material solidificado com restrição. Dessa forma, este material deverá ser disposto em aterros de resíduos industriais perigosos, em células especiais para disposição de materiais não inertes ou nos locais de resíduos perigosos.

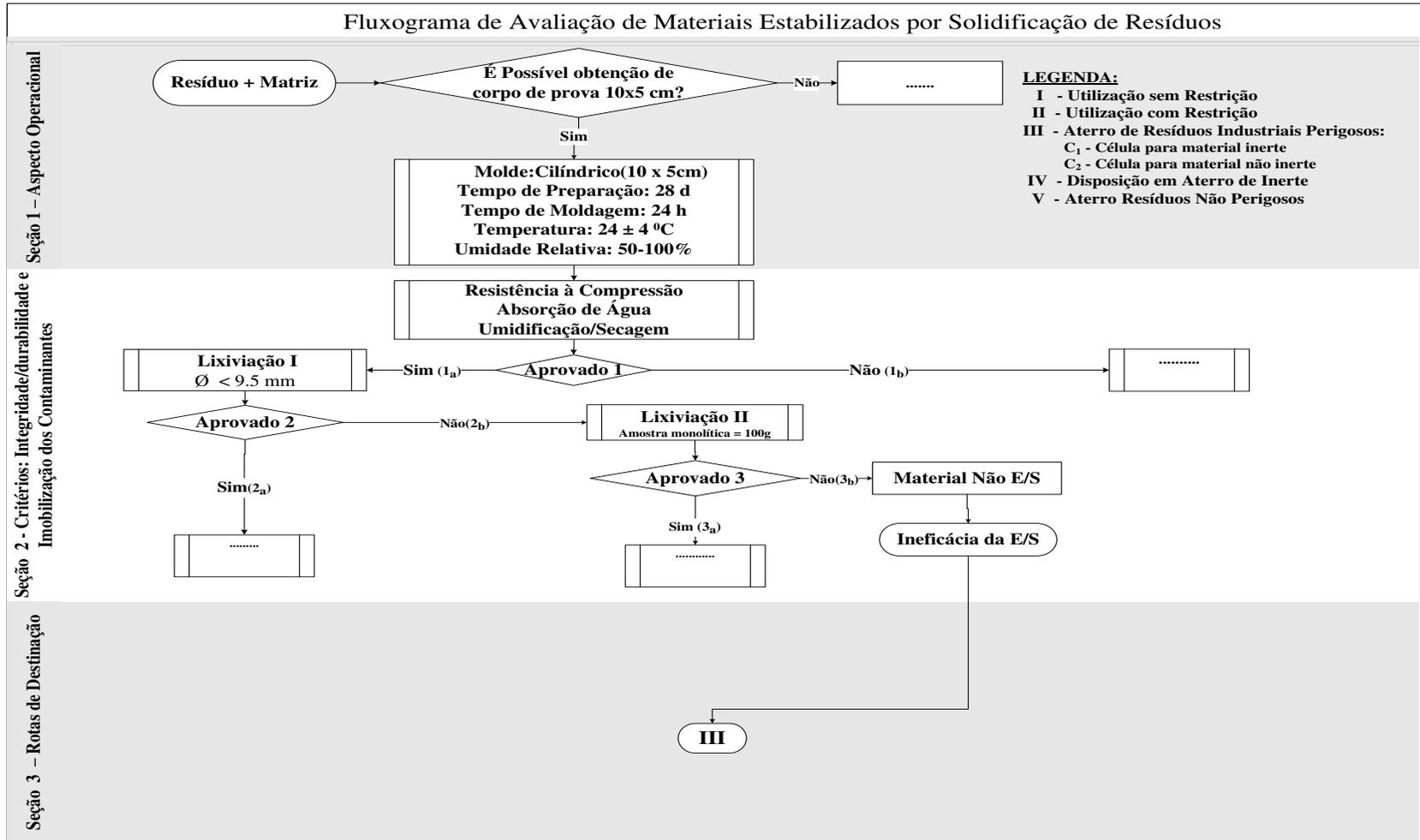
O Fluxograma 3 apresenta a rota de destinação do material resultante do tratamento T2.

Fluxograma 2 - Rotas de destino dos materiais E/S resultantes dos tratamentos T1, T3, T4, T5, T6 e T7



Fonte: Adaptado de Brito (2009)

Fluxograma 3 - Rotas de destino do materiais E/S resultante dos tratamento T2



Fonte: Adaptado de Brito (2009)

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram indicados limites máximos permissíveis de demanda química de oxigênio e óleos e graxas, para avaliar os aspectos ambientais de materiais, estabilizados por solidificação, incorporados com o resíduo perigoso borra oleosa de petróleo. Também foi realizada a otimização, com o objetivo de indicar qual o melhor ponto ou região do processo. Sendo assim, pode-se concluir que:

- Todos os tratamentos foram aprovados nos testes de integridade e durabilidade. Isto possibilita a utilização desse material de diversas formas, desde sua disposição em aterro de resíduo não perigoso até sua utilização na construção civil como argamassa;
- Para se alcançar a resposta mais otimizada, para resistência à compressão, O&G e Cromo no líquido lixiviado e Cromo no líquido solubilizado a relação tempo de cura e percentual de borra oleosa de petróleo é 5% para BOP e 7 dias;
- A melhor relação entre o tempo de cura das matrizes cimentícias e o percentual de borra oleosa de petróleo, que proporciona a resposta mais otimizada para umidificação e secagem, demanda química de oxigênio do líquido lixiviado e óleos e graxas do líquido solubilizado é 5% de BOP e 28 dias de tempo de cura;
- O modelo matemático para a capacidade de absorção de água indica que o tempo de cura não influenciou na variável resposta, no entanto, para obter respostas mais otimizadas a porcentagem de borra oleosa de petróleo deverá ser considerada significativa;
- Os limites máximos permissíveis indicados nesta pesquisa, para demanda química de oxigênio e óleos e graxas, irá possibilitar avaliar materiais incorporados, não só com borra oleosa de petróleo mais com resíduos oleosos, após serem submetidos ao processo de estabilização por solidificação. Isto irá auxiliar pesquisas futuras, pois até o momento, não existe limites fixados para avaliar a quantidade lixiviável destes contaminantes;
- O melhor tratamento, do ponto de vista econômico e ambiental, é o tratamento que incorporou 20% de borra oleosa com tempo de cura de 28 dias;

- Após ser submetida a estabilização por solidificação, a borra oleosa de petróleo, foi classificada como material não inerte pertencendo a classe IIA, com exceção do Tratamento 2.
- Para a análise de DQO do líquido lixiviado, verificou-se que a aplicação da E/S com porcentagens maiores que 20% de BOP e tempo de cura de 7 dias, não é eficaz para reter este contaminante na matriz cimentícia;
- A aplicação da E/S teve êxito, uma vez que, a grande maioria dos tratamentos, se manteve abaixo dos limites máximos permissíveis. Outro resultado que corrobora com o êxito do tratamento são os dados de eficiência de retenção para O&G, o qual apresentou eficiência acima de 70%. A aplicação da estabilização por solidificação é viável e apresenta bons resultados para tratar resíduos oleosos.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade da pesquisa, sugere-se:

1. Realizar uma avaliação ambiental, por meio de DQO e O&G, com materiais incorporados com outros tipos de resíduos orgânicos;
2. Montar matriz cimentícias com os níveis para otimização do processo obtidos a partir do método de máxima inclinação descendente (MID) para resistência a compressão e o método de máxima inclinação ascendente (MIA) para umidificação e secagem, e avaliar a resistência a compressão e a umidificação e secagem desses materiais;
3. Confeccionar matrizes cimentícias com os níveis dos pontos ótimos para os fatores tempo de cura e porcentagem de borra oleosa de petróleo;
4. Realizar uma avaliação ambiental estudando outros fatores, como tipo de cura e temperatura de cura.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Dados de produção de petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 jan. 2014.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxic substances portal**: total petroleum hydrocarbons (TPH). Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/>>. Acesso em: 10 jun. 2012.

ALARCON-RUIZ, L. et al. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and concrete research**, v.35. n.3, p.609-613. 2005

ALEMANHA. **BGBI. I S. 1474**. Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer. Alemanha. 2014.

AL-FUTAISI. et al. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, p. 557–564, 2007.

ALVES, M. R. F. V.; HOLANDA, F. S. R. Reciclagem de borra oleosa através de incorporação em blocos cerâmicos de vedação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 1., 2004, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ICTR, 2004. p.4269-4280.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington, DC.,: APHA, 2005.

_____. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18. ed. Washington, 1992.

ANDRADE, et al. Avaliação do tratamento da borra oleosa de petróleo utilizando a estabilização por solidificação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios, Rio de Janeiro, **Anais...** Búzios, Rio de Janeiro: COBEQ, 2012.

ANDRADE, M. R. A. et al. Estudo da integridade e durabilidade de um material estabilizado e solidificado, contaminado com borra oleosa de petróleo. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA, 4., 2011, Natal, RN. **Anais...** Natal: UFRN, p.1-6, 2011.

ASAVAPISIT, SUWIMOL; NAKSRICHUM, SIRIPAT; HARNWAJANAWONG, NARAPORN. Strength, leachability and microstructure characteristics of cement-based solidified plating sludge. **Cement and Concrete Research**. 35, p.1042–1049. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10.004**: resíduos sólidos - classificação. CENWin, Versão Digital. Rio de Janeiro, 2004a.

_____. **NBR 10.005**: procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. CENWin, Versão Digital. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10.006**: procedimentos para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. CENWin, Versão Digital. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10834**: bloco vazado de solo-cimento sem função estrutural. Rio de Janeiro, 1994.

_____. **NBR 10835**: bloco vazado de solo-cimento sem função estrutural – forma e dimensões - Padronização. Rio de Janeiro, 1994.

_____. **NBR 11578**: cimento portland composto. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 13858-2**: telhas de concreto - parte 2: requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 14545**: solo determinação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos a carga variável. Rio de Janeiro, 2000.

_____. **NBR 6460**: tijolo maciço cerâmico para alvenaria - verificação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1983.

_____. **NBR 7170**: tijolo maciço cerâmico para alvenaria. Rio de Janeiro, 1983.

_____. **NBR 7215**: cimento portland - determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 8041**: tijolo maciço cerâmico para alvenaria forma e dimensões. Rio de Janeiro, 1983.

_____. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 1987.

BANDEIRA, A. A. S.; BRITO, A. L. F.; OLIVEIRA, M. J. Avaliação da eficiência de retenção de contaminantes em material estabilizado e solidificado usando como indicativo o teor de óleos e graxas. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 33., 2012, Salvador. **Anais...** Salvador: ABES, 2012.

BICALHO, V. K.; RAPOSO, C. O. L.; SILVA, R. A. Avaliação técnica da aplicação da areia oleosa em estradas vicinais. In: CONGRESSO DE PESQUISA E ENSINO EM TRANSPORTES, 23., 2009, Vitória, ES. **Anais...** Vitória, ES: ANPET, 2009.

BHATTY, J.I.; REID, K.J. Use of thermal analysis in the hydration studies of a type 1 portland cement produced from mineral tailings. **Thermochimica Acta**, v.91, p.95-105. 1985.

BRASIL. Portaria n. 1469, de 29 de Dezembro de 2000. **Ministério da Saúde**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília. 2000.

BRITO, A. L. F. **Codisposição de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de indústria de curtume**. 1999. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1999.

_____. **Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos**. 2007. 179 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BRITO, A.L.F.; SOARES, S. R. Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. **Eng. Sanit. Ambient.** v.14, p. 39-48, 2009.

BUENO, P. et al. Optimizing composting parameters for nitrogen conservation in composting. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 5069-5077, 2008.

BUYUKKAMACI, N.; KUCUKSELEK, E. Improvement of dewatering capacity of a petrochemical sludge. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 144, p. 323-327, 2007.

CAMPOS, C. C. O mercado do petróleo: oferta, refino e preço. **FGV Projetos**, Rio de Janeiro, RJ, v. 5, n. 15, p. 1-36, 2012.

CEARÁ. **Portaria SEMACE nº154, de 22 de Julho de 2002.** Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Ceará, 2002.

CHAINEAU, C. H.; MOREL, J. L.; OUDOT, J. Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 29, p.1615–1621, 1995.

CHINA. NATIONAL STANDARD OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA. **Standards for Drinking Water Quality GB 5749.** Standards for Drinking Water Quality. Implementation. nº.1, 2006.

CHRYSOCHOOU, M.; DERMATAS, D. Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: literature review and experimental study. **Journal of Hazardous Materials**. V. 136 n.1, p.20–33, 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Determinação de óleos e graxas em águas:** método de extração por solvente. São Paulo; CETESB; 1991. (CETESB norma técnica, L5.142).

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 de Maio de 2011.

EL-MAHLLAWY, MEDHAT S; OSMAN, TAREK A. Influence of Oil Well Drilling Waste on the Engineering Characteristics of Clay Bricks. **Journal of American Science**. v.6. n.7. p. 48-54. 2010.

DWECK, J. et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v.346. n. 1. p.105-113. 2000.

ENVIRONMENTAL AGENCY. **NEN 7371:2004:** leaching characteristics of granular building and waste materials – the determination of availability of inorganic components for leaching- the maximum availability leaching test. Ppr. 2005. Disponível em: <http://www.environmentagency.gov.uk/commondata/acrobat/ea_nen_7371_2004_1026067.pdf>. Acesso: 5 abr. 2005.

ESTEVEES, L. P. On the hydration of water-entrained cement–silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes. **Thermochimica Acta**. v. 518. n.1, p.27-35. 2011.

EUROPEAN COMMISSION. **Integrated pollution prevention and control**: reference document on best available techniques for mineral oil and gas refineries. 2003. Disponível em: <http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/sa_bref_0505.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2007.

FRANÇA. **Arrêté. MINISTÈRE DE L'AMÉNAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT**. Relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. Journal Officiel. n° 52. page 3247, Paris. 1998.

FEDERAL REMEDIATION TECHNOLOGIES ROUNDTABLE – FRTR. **Solidification/Stabilization: ex situ physical/chemical treatment (assuming excavation)**. Disponível em: <<http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4-21.html>>. Acesso em: 18 jan. 2007.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE. **NT-202.R-10**: critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Rio de Janeiro, 1986.

FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews, New York**, v. 12, n. 1, p. 116-140, 2008.

GAFAROV, A. B. et al. Change in the composition of a bacterial association degrading aromatic compounds during oil sludge detoxification in a continuous-flow microbial reactor. **Applied Biochemistry and Microbiology**, New York, v. 42, n. 2, p. 160–165, 2006.

GIFFONI, P. O.; LANGE, L. C. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 128-136, 2005.

HARBOTTLE, M.J.; AL-TABBAA, A.; EVANS, C.W. A comparison of the technical sustainability of in situ stabilisation/solidification with disposal to landfill. **Journal of Hazardous Materials** v.141, n. 2, p. 430–440. 2007.

HARMSSEN, J. et al. Theory and application of landfarming to remediate polycyclic aromatic hydrocarbons and mineral oil-contaminated sediments; beneficial reuse. **Journal of Environmental Quality**, Madison, n. 36, p. 1112-1122, 2007.

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

INDIA. NATIONAL WATER MISSION. **Under National Action Plan on Climate Change**. V.2. New Delhi. 2008.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - IMETRO. **Telha cerâmica tipo romana**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/telha.asp?iacao=imprimir>>. Acesso em: jul. 2012.

LEONARD, S.A.; STEGEMANN, J.A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings. **Journal of Hazardous Materials**, 174, p. 463–472, 2010.

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

KRIIPSALU, M.; MARQUES, M.; MAASTIK, A. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, New York, v.10, p. 79-86, 2008.

JAPÃO. **National Effluent Standards**. Water Pollution Control Technology in JAPAN. Disponível em: http://nett21.gec.jp/CTT_DATA/WATER/INTRODUCTION/html/Water-002.html <http://www.env.go.jp/en/lar/regulation/nes.html>. Acesso em: 30 maio 2014.

JIANG, Y. et al. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 11–18, 2014.

LADISLAO, B. A. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. **Environment International**, New York, v. 34, p. 292-308, 2008.

LAMPRIS, C.; STEGEMANN, J.A.; CHEESEMAN, C.R. Solidification/Stabilisation of air pollution control residues using Portland cement: Physical properties and chloride leaching. **Waste Management**, v.29, p.1067–1075, 2009.

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

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

LIMA, C. D. S. et al. **Análise e degradação da borra oleosa de petróleo para aplicação em Co processamento.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 6., 2011, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ABPG, 2011.

LIMA, F. S.; BRITO, A. L. F. **Tratamento da borra de petróleo e do lodo de indústrias de curtumes usando a estabilização por solidificação (E/S).** In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, 8., 2011, Campina Grande – Paraíba. **Anais...** Campina Grande – Paraíba: [s.n.], 2011.

LIU, W. et al. Isolation, identification and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge. **Chemosphere**, Oxford, v. 87, p. 1105–1110, 2012.

LU, M. et al. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. 2106–2113, Nov. 2010.

LIU, J. et al. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis, **Journal of Hazardous Materials**. n.161. 2-3ed. p.1208–1215. 2009.

MALLIOU, O. et al. Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge. **Cement & Concrete Composites**. V. 29, p.55–61. 2007.

MANAUS. **Resolução COMDEMA n° 034, de 27 de Julho de 2012.** Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, condições para lançamentos de efluentes e dá outras providências. Manaus, 2012.

MARTINS, E. C. P.; FILHO, M. B. C. **Análise da utilização de resíduos da indústria de petróleo em pavimentos de asfalto.** In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, 8., 2011, Campina Grande – Paraíba. **Anais...** Campina Grande – Paraíba: [s.n.], 2011.

MATER, L. et al. Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**. V.136, n.3, p.967–971. 2006.

MINAS GERAIS. **Resolução ARSAE MG 015, de 24 de janeiro de 2012.** Homologa a Norma Técnica T.187/4 – Lançamento de Efluentes não Domésticos no Sistema de

Esgotamento Sanitário da Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA MG. Belo Horizonte, 2012.

MINAS GERAIS. **Norma Técnica T.187/4, de 24 de Janeiro de 2012**. Estabelece condições e critérios para o lançamento de efluentes líquidos não domésticos – END's, no sistema de esgotamento sanitário da COPASA. Belo Horizonte, 2012.

MINOCHA AK, JAIN N, VERMA CL. Effect of organic materials on the solidification of heavy metal sludge. **Construction and Building Materials**. v.17, n.2. p.77–81. 2003.

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Effect of oily waste addition to clay ceramic. **Ceramics International**, v. 31, n. 2, p. 353, 2005.

MONTEIRO, S.N. et al. Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes. **Construction and Building Materials**. v. 21, p. 2007–2011. 2007.

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

MOON, D. H.; DERMATAS, D. An evaluation of lead leachability from stabilized/ solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 85, p. 67–74, 2006.

MOREL, J. C.; PKLA, A.; WALKER, P. Compressive strength testing of compressed earth blocks. **Construction & Building Materials**, Guildford, v. 21, p. 303–309, 2007.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC. 1981.

OLLIVIER, B.; MAGOT, M. **Petroleum microbiology**. Washington D.C.: ASM Press, 2005.

OUYANG, W. et al. Comparison of bio-augmentation and composting for remediation of oily sludge: A field-scale study in China. **Process Biochemistry**, London, v. 40, p. 3763–3768, 2005.

PATEL, H.; PANDEY, S. Evaluation of physical stability and leachability of Portland Pozzolona Cement (PPC) solidified chemical sludge generated from textile wastewater treatment plants. **Journal of Hazardous Materials**, p.56–64, 2012.

PAUDYN, K. et al. Remediation of hydrocarbon contaminated soils in the Canadian arctic by landfarming. **Cold Regions Science and Technology**, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 102-114, jun. 2008.

PETROBRAS. **Relatório de sustentabilidade 2014**. Rio de Janeiro – RJ: Petrobrás, 2014.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Microstructural analysis of petroleum waste containing ceramic tile. In: INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 6., Buzios–RJ, Brazil, 2007. **Proceedings...** Buzios, 2007.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Processing of red ceramics incorporated with encapsulated petroleum waste. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v. 209, p. 5606–5610, 2009.

PINHEIRO, B.C.A.; HOLLANDAN, J.N.F. Obtainment of porcelain floor tiles added with petroleum oily sludge. **Ceramics International** v.39, p.57–63, 2013.

PORTUGAL. **Decreto-Lei n° 236, de 1 de Agosto**. Estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. Lisboa. 98.

QUELHAS, A. D. et al. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

RAMACHANDRAN, V.; PAROLI, R.; BEAUDOIN, J.; DELGADO, A. **Handbook of thermal analysis of construction materials**, New York. William Andrew. 2002. 680p.

RAMOS, A. P. **Tratamento e atenuação de óleos e graxas em borra oleosa de petróleo utilizando a estabilização por solidificação (E/S)**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução CONSEMA n° 128, de 07 de Dezembro de 2006**. Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no estado do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2006.

ROCHA, O. R.S. et al. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 80-85, 2010.

ROCHA, O. R. S. et al. **Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007. Anais... Campinas: PDPETRO, 2007. p. 21-24

RODRÍGUEZ, O. et al. Concerns on liquid mercury and mercury-containing wastes: A review of the treatment technologies for the safe storage. **Journal of Environmental Management**, London, v. 101, p. 197-205, 2012.

ROJAS, J. W. J.; CONSOLI, N. C.; HEINECK, K. S. Aplicação da técnica de encapsulamento em um solo contaminado com borra oleosa ácida. **Revista de estudos ambientais** v.9, n.2, p. 6-15, jul./dez. 2007.

SHI, C.; SPENCE, R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 34, p. 391-417. 2005.

SHIE, J. L. et al. Oxidative thermal treatment of oil sludge ate low heating rates. **Energy & Fuels**, Washington, v. 18, p. 1272-1281, 2004.

SILVA, F. A. N. et al. Influência do sulfato de bário nas características de cerâmica vermelha incorporada com resíduo oleoso inertizado. **Cerâmica**, v.52, p.15-21, 2006.

SILVA, M. L.; LANGE, L. C. Caracterização das cinzas de incineração de resíduos industriais e de serviços de saúde. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 199-203, 2008.

SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. Densification behavior of petroleum waste bearing clay-based ceramic bodies, **Ceramics International**, Faenza, v. 30, n. 1, p. 99, 2004.

SWARNALATHA, S. et al. Starved air combustion solidification/stabilization of primary chemical sludge from a tannery. **Journal of Hazardous Materials**. v.137, n.1. p. 304–313. 2006.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4.ed. New York: CRC Press, 2007. v. 114.

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

STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. London: BP, 2012. Disponível em: <bp.com/statisticalreview>. Acesso em: 15 out. 2012.

SUTHERSAN, SUTHAN S. **Remediation Engineering: Design Concepts**. New York: CRC Press Inc. Lewis Publishers, 1997. 362p.

TAHA, R. et al. Recycling of petroleum-contaminated sand. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 3, p. 417-420, 2001.

TAN, K. H. **Soil sampling, preparation, and analysis**. New York: Marcel Dekker, 1996.

TIBURTIUS, L. R. E.; PERALTS, P.; LEAL, S. E. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

TUNCAN, A.; TUNCAN, M.; KOYUNCU, M. Use of petroleum-contaminated drilling wastes as sub-base material for road construction. **Waste Management & Research**, London, v. 18 p. 489-505, 2000.

UNIDADE DE NEGÓCIO DO ESPÍRITO SANTO. **Plano diretor de resíduos da UN-ES: RT 017/04**. 2004. Vitória, ES, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
Stabilization/Solidification use at superfund site. Washington, D.C., United States, Sep., 2000.

_____. **Test method for evaluating solid waste, SW-846**. 3ed. Washington, DC, 1986. v. 1A

_____. **Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP): test method 1311-TCLP**, Washington, DC, 1992.

_____. **Water Quality Standards Handbook**. Washington, DC. 1983.

WANG, FEI. et al. The performance of blended conventional and novel binders in the in-situ stabilisation/solidification of a contaminated site soil. **Journal of Hazardous Materials**. v. 285, p.46–52. 2015.

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

WERKEMA Maria. C. C. e AGUIAR Silvio. **Análise de Regressão: Como entender o relacionamento entre as variáveis de um processo [Livro].** - Belo Horizonte : QFCO, 1996.

WINNEFELD, F. et al. Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials. **Construction and Building Materials.** v.24 p. 1086–1093. 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking quality recommendations.** v. 1. Geneva.1984.

XAVIER, G. M. et al. Avaliação de correlações para estimativa de teores de hidrocarbonetos PNA em frações de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS – PDPETRO, 4., 2007, Campinas. **Anais...** Campinas: ABPG, 2007.

XU, N. et al. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling, J. **Hazard. Mater.** v. 171, p.914–917. 2009.

YAN, P. et al. Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*. **Bioresource Technology.** v.116. p.24–28. 2012.

YIN, C. Y.; ALI, W.S. W.; LIM, Y. P. Oil palm ash as partial replacement of cement for solidification/stabilization of nickel hydroxide sludge. **Journal of Hazardous Materials,** v.150, p.413–418, 2008.

ZHEN, GUANGYIN. et al. Hydration process of the aluminate $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ -assisted Portland cement-based solidification/stabilization of sewage sludge. **Construction and Building Materials.** v.30, p. 675–681. 2012.

**ANEXO A - ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO/EXTRAÇÃO: NBR 10.005 DE 2004 E ENSAIO DE
SOLUBILIZAÇÃO: NBR 10.006 DE 2004**

A - Ensaio de lixiviação/extração: NBR 10.005 de 2004

I - Material utilizado

a) Vidraria e Equipamentos

- Agitador rotatório de frascos
- Astatas magnéticas
- Medidor de pH com divisões de 0,01 unidades da escala de leitura
- Aparelho de filtração pressurizado ou à vácuo com filtro de fibra de vidro isento de resinas e com porosidade de 0,6 µm a 0,8 µm
- Peneira com abertura de 9,5 mm
- Balão volumétrico de 1 L
- Béqueres de 50 e 500 mL
- Fita de politetrafluoretileno (PTFE)
- Aparelho de Lixiviação

b) Reagentes

- Água destilada e/ou deionizada, isenta de orgânicos
- Ácido Clorídrico, 1,0 N
- Ácido Nítrico, 1,0 N
- Hidróxido de Sódio, 1,0 N
- Ácido Acético Glacial, p.a
- Soluções de extração 1 e 2.

II Procedimento

Primeira etapa:

A primeira etapa do procedimento consiste em determinar a solução de extração.

Neste caso, pesar 5,0 g (partículas < 9,5 mm) em um béquer de 250 ml. Adicionar 96,5 ml de água desionizada, cobrindo o mesmo com vidro de relógio, sob agitação em um agitador magnético por 5 minutos. Medir o pH.

pH=.....

Se o $\text{pH} \leq 5,0$ usar solução de extração número 1;

Se o $\text{pH} > 5,0$, adicionar 3,5 ml de HCl 1 N. Homogeneizar a solução, cobrir com vidro de relógio e aquecer a 50°C durante 10 minutos. Esfriar. Se o pH for $\leq 5,0$, utilizar a solução de extração número 1 e se for $>$ que 5,0 usar a solução de extração número 2.

Segunda etapa:

Solução extratora

- Solução número 1: Adicionar 5,7 ml de ácido acético glacial a água preparada (1 L) e adicionar 64,3 ml de NaOH 1,0 N. O pH desta solução deve ser $4,99 \pm 0,05$;

pH =

- Solução número 2: Adicionar 5,7 ml de ácido acético glacial a água preparada (1:1). O pH desta solução deve ser $2,88 \pm 0,05$.

- Pesar uma amostra do resíduo de $100 \pm$ gramas, cuja granulometria tenha passado pela peneira padrão de 9,5 mm e colocar no vidro de extração;

- Em seguida adicionar lentamente a quantidade do fluido de extração apropriado ao recipiente (solução de extração 1 ou solução 2) extrator, conforme preparação anterior. A solução de extração deve ser 20 vezes (1:20) a massa utilizada (100g). nesta caso, basta apenas completar o volume para 2 L da solução de extração 1 ou 2;

- Fechar o vasilhame de extração firmemente, utilizando fita PTFE para evitar vazamento. Prender o vidro no aparelho de agitação rotativa, iniciar a agitação a 30 ± 2 rpm por 18 ± 2 horas. A temperatura ambiente deve ser mantida a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante o período de extração;

- O tempo de extração é de 18 ± 2 horas, no final deste período o material é separado do recipiente de extração em suas fases de componente, líquido e sólido, filtrando através de um filtro de fibra de vidro de 0,6 a $0,8 \mu\text{m}$.

- Medir o pH do extrato lixiviado;

pH =.....

Preservar as amostras do lixiviado para as análises, expressando os mesmos em mg.L^{-1} . ou mg.kg^{-1}

Obs.:

Massa do resíduo:..... g

Volume lixiviado:..... g

Código da(s) Amostra (s): g

B - Ensaio de Solubilização: NBR 10.006 DE 2004

I Material utilizado

i) Vidraria e equipamentos

- Cápsulas de porcelana
- Béquer de vidro
- Agitadorrotatório de frascos
- Astatas magnéticas
- Medidor de pH com divisões de 0,01 unidades da escala de leitura
- Aparelho de filtração pressurizado ou à vácuo com filtro de fibra de vidro isento de resinas e com porosidade de 0,6 µm a 0,8 µm
- Membrana filtrante de 0,45 µm de porosidade
- Filme de PVC
- Peneira com abertura de 9,5 mm
- Frasco de 1.500 mL.

ii) Reagentes

- Amostra a ser analisada
- Água destilada e/ou deionizada, isenta de orgânicos.

II Procedimento

Primeira etapa

- Secar a amostra a temperatura até 42⁰C, utilizando estufa com circulação forçada de ar e determinar a porcentagem de umidade.

- Colocar uma amostra representativa de 250 g (base seca) do resíduo num frasco de 1.500 mL;

$m =$ g

- Adicionar 1000 mL de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos, se a amostra foi submetida ao processo de secagem, e agitar em baixa velocidade por 5 minutos, ou fazer o seguinte:

$V = l$ (1:4)

- adicionar o volume necessário de água destilada, deionizada e isenta de orgânicos para completar 1.000 mL se a amostra não foi submetida ao processo de secagem e agitar a amostra em baixa velocidade por 5 minutos;

- Cobrir o frasco com filme de PVC e deixar em repouso por 7 dias, em temperatura até 25C;

Término: ()

- Filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45 μ m de porosidade;

- Definir o filtrado obtido como sendo o extrato solubilizado;

- Determinar o pH após a obtenção do extrato solubilizado:

pH:.....

- Analisar os parâmetros do extrato solubilizado de acordo com o *Standard methods for the examination of water and wastewater* ou USEPA – SW 846 – Test methods for evaluating solid waste: Physical/Chemical methods.

ANEXO B - SOLUÇÕES UTILIZADAS NO ENSAIO DE DQO

a) Solução digestora

Dissolver 10,216 g de dicromato de potássio, seco a 103⁰C durante 2 horas, e 33,3g de sulfato de mercúrio em aproximadamente 500 ml de água destilada. A esta solução adicionar 167 ml de ácido sulfúrico concentrado, com cuidado e sob resfriamento. Transferir para um balão volumétrico e diluir para o volume de 1000 ml em água destilada. Misturar bem;

b) Solução catalisadora

Adicionar 10 g de sulfato de prata, Ag₂SO₄, na forma de cristais ou pó, em 1000 ml de ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄. Deixar em repouso durante 1 a 2 dias para dissolver o sulfato de prata.

c) Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal a 0,025 N

Dissolver 9,80 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado em aproximadamente 80 ml de água destilada e adicionar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Transferir para um balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água destilada. Misturar bem. A padronização da solução faz-se necessária em face da mudança de concentração contínua por ela experimentada em decorrência da oxidação do ferro ferroso pelo oxigênio do ar. Assim, sempre que a solução tiver que ser utilizada para quantificação do resíduo de um volume definido de solução de dicromato de potássio (solução da digestão) de concentração conhecida.

Padronização: Pipetar 1,50 ml da solução de digestão em um frasco de erlenmeyer de 100 ml de volume. Adicionar 15 ml de água destilada e 3,5 ml de H₂SO₄ concentrado com agitação contínua. Deixar esfriar. Adicionar uma gota da solução indicadora de ferroína e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, até que a cor azul mude para castanho. Anotar o volume gasto na titulação desta prova padrão e determinar a normalidade da solução de sulfato ferroso amoniacal pelo princípio da equivalência.

ANEXO C - ORÇAMENTO RECEBIMENTO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO


PRO AMBIENTE
CENTRAL DE RESÍDUOS INFLAMÁVEIS

Orçamento nº 011215
 Porto Alegre, 5 de Março de 2015

À
JOELMA DIAS
 Fone: 838731287
 e-mail: Joelma_dias@ig.com.br

Prezado (a) Senhor (a):

Conforme solicitado, segue proposta comercial para prestação de serviços:

Item	Descrição dos Serviços:	Preço
1	<p>(a) Recebimento de resíduos contaminados com óleos, graxas e solventes relacionados com a Portaria FEPAM nº 16/2012 na Central de Resíduos Pró-Ambiente (LO FEPAM nº 4675/14-DL);</p> <p>(b) Transbordo, e remessa Interestadual via rodoviária (AUTORIZAÇÃO FEPAM AUTGER Nº 0735/2013-DL), para empresa licenciada para blindagem de resíduos para fins de coprocessamento em cimenteiros, através de transportadora licenciada para cargas perigosas.</p> <p>(c) <u>Os resíduos deverão ser acondicionados da seguinte forma:</u></p> <p>- Borras de tinta: tambores metálicos de 200L, estanques e fechados (não retornáveis);</p> <p>- Resíduos sólidos diversos: à granel.</p> <p>(d) Como medida de redução de riscos, os resíduos não deverão contar <u>com rótulos vivos</u>. O corpo técnico da Pró-Ambiente está à disposição para orientações corretivas e preventivas.</p>	R\$ 680,00 m ³

Validade da Proposta: 30 dias

Condições de Pagamento: Faturado em 21 dias.

Obs: Enviar ordem de compra ou autorização para aprovação da proposta. Os Certificados de Recebimento de Resíduos, serão disponibilizados no site da Pró-Ambiente. Solicitamos entrar em contato com a administração 51 3023-1756 para fornecermos link para acesso.

2 - Os resíduos serão remetidos para a empresa RESICONTROL SERVIÇOS AMBIENTAIS S/A, com unidade operacional localizada no Município de Balsa Nova - PR, licenciada no IAP (Instituto Ambiental do Paraná), e especializada em blindagem de resíduos (preparação de combustível auxiliar para fornos de fabricação de cimento a partir de resíduos).

3- O transporte dos resíduos até a Central Pró-Ambiente deverá ser contratado pelo gerador, devendo a transportadora selecionada e os respectivos veículos serem licenciados para transporte de cargas perigosas. O endereço para o destino é: Estrada Abel de Souza Rosa, nº 3700 - Bairro Costa do Ipiranga, Gravataí/RS.

Estrada Abel de Souza Rosa, 3700 - GRAVATAÍ - RS - CEP 94140-470 - FONE: (51) 99866281.
 Escritório: RUA LEOPOLDO BIER, 780 - PORTO ALEGRE - FONE: (51) 3219-4000 - FAX: (51) 3023-1770.
 E-mail: pro-ambiente@pro-ambiente.com.br - Home Page: www.pro-ambiente.com.br


PRO AMBIENTE
CENTRAL DE RESÍDUOS INFLAMÁVEIS

4- Conforme o Decreto Estadual nº 38.356/1998, os resíduos sólidos deverão ser transportados acompanhados do respectivo Manifesto de Transporte de Resíduos (MTR) conforme modelo da Portaria nº 47/1998. Caso a sua empresa não disponha de formulário de MTR, temos condições de fornecê-lo sem ônus.

5 - O Manifesto de Transporte de Resíduos (MTR) deve ser preenchido adequadamente e na íntegra pelo gerador contratante, coletando as assinaturas do transportador e do destinatário do resíduo, a medida que a carga seja direcionada ao destino final.

6 - A descrição adequada do resíduo (Item 2 do MTR) exige o registro do respectivo nº da ONU, o qual pode ser obtido no "Manual para Atendimento de Emergências com Produtos Perigosos" publicado pela ABIQUIM (www.abiquim.org.br).

7 - A descrição adequada do resíduo (Item 2 do MTR) exige o registro do código do resíduo, o qual é padronizado pela FEPAM, podendo ser obtido pelo site: www.fepam.rs.gov.br.

8 -"É exigência da FEPAM que todos os usuários da Central de Resíduos estejam licenciados (possuam Licença de Operação vigente). Caso sua Empresa não esteja em dia com o licenciamento ambiental, solicitamos que busque o órgão ambiental fiscalizador e providencie a regularização. Estamos à disposição para auxiliá-lo neste processo."

Estamos à disposição para orientá-los e dirimir dúvidas adicionais através dos nossos departamentos técnico e comercial, pelo fone (51) 3219-4000.

Cordialmente,

César Andrade
 Supervisor Comercial-Administrativo

Confirmação de Aceite:

Concordo com as condições comerciais apresentadas no Orçamento nº 0000/14, e autorizo a prestação do Serviço - Resíduos Inflamáveis da Portaria 16/2010 - Fepam/RS

• Nome do Responsável: _____

• Assinatura: _____

• Data: ____/____/____

Enviar a confirmação por e-mail: andrade@pro-ambiente.com.br

Favor preencher dados cadastrais abaixo:

•Razão Social:
 •CNPJ:
 •Insc. Estadual:
 •Endereço completo/Bairro/Cidade:
 •Cep:
 •Contato:
 •Telefone:
 •Fax:
 •E-mail:
 Caso o endereço de cobrança seja diferente, especificar abaixo.

RESÍDUOS INFLAMÁVEIS PARA CO-PROCESSAMENTO.

Estrada Abel de Souza Rosa, 3700 - GRAVATAÍ - RS - CEP 94140-470 - FONE: (51) 99866281.
 Escritório: RUA LEOPOLDO BIER, 780 - PORTO ALEGRE - FONE: (51) 3219-4000 - FAX: (51) 3023-1770.
 E-mail: pro-ambiente@pro-ambiente.com.br - Home Page: www.pro-ambiente.com.br

**ANEXO D - ANEXO F (NORMATIVO) CONCENTRAÇÃO – LIMITE MÁXIMO NO
EXTRATO OBTIDO NO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DA NORMA ABNT NBR 10004**

Licença de uso exclusivo para Target Engenharia e Consultoria SAC Ltda.
Cópia impressa pelo sistema GENWEB em 31/05/2004

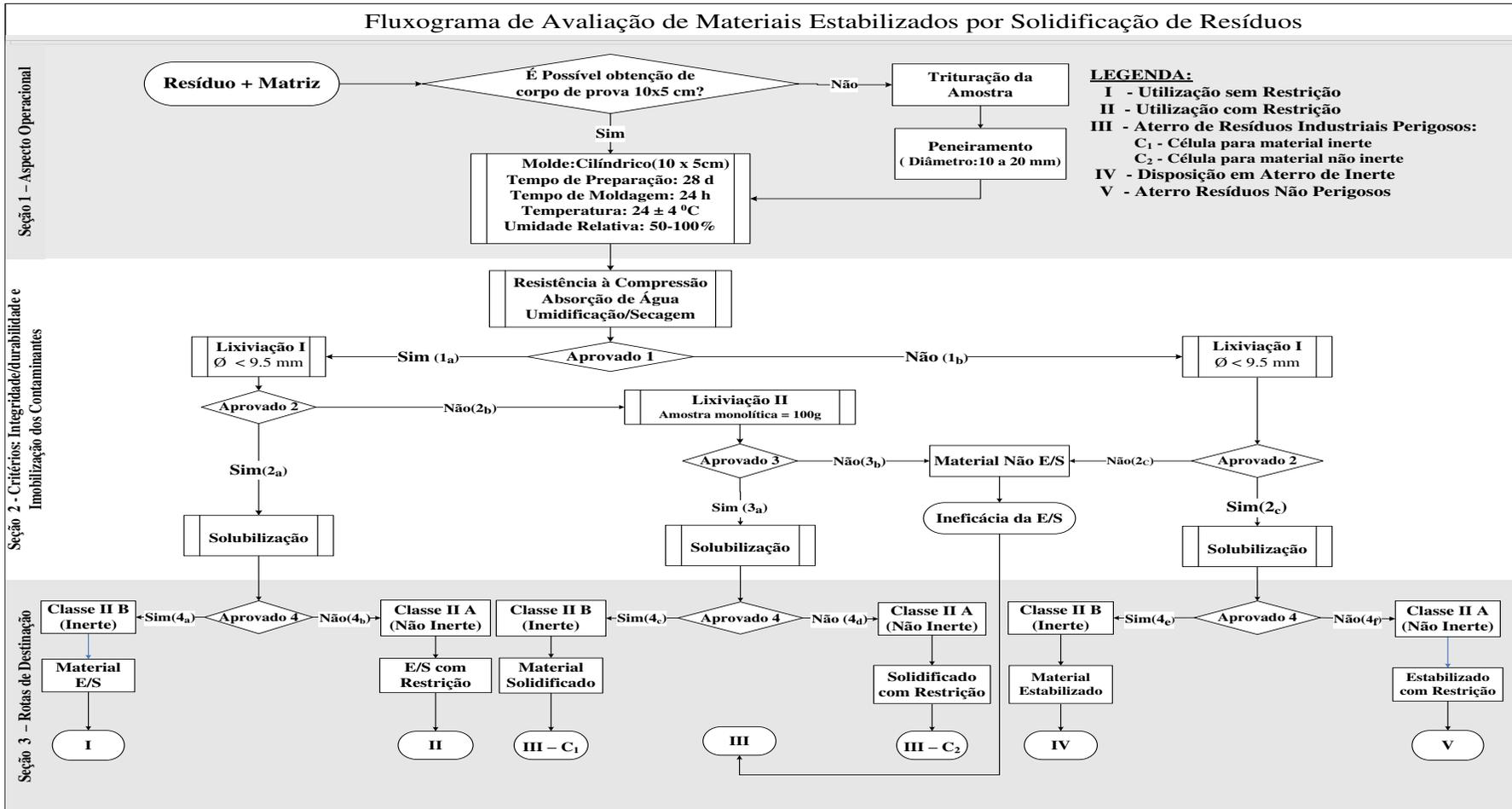
ABNT NBR 10004:2004

**Anexo F
(normativo)**

Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação

Parâmetro	Código de identificação	Limite máximo no lixiviado mg/L	CAS - Chemical Abstract Substance
Inorgânicos			
Arsênio	D005	1,0	7440-38-2
Bário	D006	70,0	7440-39-3
Cádmio	D007	0,5	7440-43-9
Chumbo	D008	1,0	7439-92-1
Cromo total	D009	5,0	7440-47-3
Fluoreto	D010	150,0 ⁺⁺	
Mercurio	D011	0,1	7439-97-6
Prata	D012	5,0 ⁻¹	7440-22-4
Selênio	D013	1,0	7782-49-2
Pesticidas			
Aldrin + dieldrin	D014	0,003 ⁺⁺	309-00-2; 60-57-1
Dieldrino (todos os isômeros)	D015	0,02	57-74-9
DDT (p, p' DDT + p, p' DDD + p, p' DDE)	D016	0,2	50-29-3
2,4-D	D026	3,0	94-75-7
Endrin	D018	0,06	72-20-8
Heptacloro e seus epóxidos	D019	0,003	76-44-8
Lindano	D022	0,2	58-89-8
Metoxicloro	D023	2,0	72-43-6
Pentaclorofenol	D024	0,9	87-86-5
Toxaleno	D025	0,5 ⁺	8001-35-2
2,4,5-T	D027	0,2 ⁺⁺	93-76-5
2,4,5-TP	D028	1,0 ⁻¹	93-72-1
Outros orgânicos			
Benzeno	D030	0,5 ⁺	71-43-2
Benzo(a) pireno	D031	0,07	50-32-8

ANEXO E - FLUXOGRAMA DE AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS



APÊNDICE A - REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PESQUISA

Reagentes

Foram utilizados nesta pesquisa os seguintes reagentes:

- Ácido acético glacial CAS n° 64-19-7;
- Ácido bórico CAS n° 10043-35-3;
- Ácido clorídrico CAS n° 7647-01-0;
- Ácido Nítrico CAS n° 7697-37-2;
- Ácido sulfúrico CAS n° 7664-93-9;
- Dicromato de potássio CAS n° 7778-50-9;
- Hidróxido de sódio CAS n° 1310-73-2;
- n-hexano – CAS n° 110-54-3;
- Selenite do sódio CAS n° 10102-18-8;
- Sulfato cúprico penta-hidratado CAS n° 7758-99-8;
- Sulfato ferroso amoniacal CAS n° 7783-85-9;
- Sulfato de magnésio heptahidratado CAS n° 10034-99-8;
- Sulfato de mercúrio CAS n° 7783-35-9;
- Sulfato de prata CAS n° 10294 - 26 – 5;
- Sulfato de sódio anidro CAS n° 7757-82-6;
- Verde de bromo cresol CAS n° 76-60-8;
- Vermelho de metila CAS n° 493 - 52 – 7

Equipamentos

- Agitador magnético
- Aparelho rotatório para lixiviação – G.S
- Aparelho soxhlet capacidade 500 ml
- Balança analítica digital
- Bloco Digestor
- Bureta digital Titrette
- Caldeira micro destilador
- Condensador
- Dessecador
- Estufa

- Extrator rotativo
- Manta aquecedora
- Moldes cilíndricos
- Mufla
- pHmetro digital modelo MPA-210
- Permeâmetro
- Vidrarias
- Dinamômetro

APÊNDICE B - ANÁLISE ESTATÍSTICA (ANOVA) E MODELAGEM

Análise Estatística

Para verificar a validação do modelo, checar as respostas e verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, foi realizada a Análise de Variância (Analisys of Variance – ANOVA).

A Tabela 1 apresenta a saída do software Minitab para ANOVA (Análise de Variância).

Tabela 1 - Análise de variância (ANOVA)

Fonte de Variação	G.l	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor p^{1e2}
Regressão (Linear/quadrático/interação)	p-1	SQreg	SQreg/ p-1	-
Resíduo	n-m	SQr	SQr/n-m	
Falta de Ajuste	m-p	SQfaj	SQfaj/m-p	-
Erro Puro	n-m	SQep	SQep/n-m	
Total	n-1	SQt	SQt/n-1	
	R^2	R^2_{max}	R	

LEGENDA - n: Número (n) de experimentos; p: n. de coeficientes; m: n. de experimentos distintos g.l : Graus de Liberdade; SQ : Soma Quadrática Valor p^1 : Significativamente diferente ($p \leq 0,05$); 2 Não significativo ($p > 0,05$); n: Número de observação; R^2 : Coeficiente de determinação; R^2_{max} : Porcentagem máxima da variável explicável; R: Coeficiente de correlação entre as variáveis.

Fonte: Montgomery e Runger, (2003).

A regressão testa se os termos do modelo têm algum efeito na resposta, testa o linear, o quadrático e a interação. Os termos quadráticos foram usados para avaliar se existe ou não curvatura (quadrática) na superfície de resposta. Se houver curvatura significa que a resposta não segue um plano, e sim uma curva. Já o erro (residual) mede quanto da variação da resposta não é explicado pelo modelo. Essa variação não explicada é subdividida em duas partes: lack-of-fit (É a variação devido à inadequação do modelo) e puro erro.

Coeficiente de Determinação (R^2)

O coeficiente de determinação foi calculado usando a Equação 1. Ela representa a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

$$R_{Sq} = R^2 = \frac{SQ_{reg}}{SQ_{total}} \quad (1)$$

Em que:

SQ_{reg} : Soma de quadrado da regressão;

SQ_{total} : Somatório de todos os valores observados ao quadrado menos a correção.

Coefficiente de correlação entre as variáveis (R)

O coeficiente de correlação (R) foi calculado usando a equação $R = \sqrt{R^2}$, que representa a correlação entre as variáveis. O valor de R varia entre -1 e 1. O valor -1 indica uma correlação linear negativa e o valor 1 indica uma correlação linear positiva. É um número usado para classificar a correlação da seguinte forma:

R: 1 à Correlação Perfeita

R: 0,75 à Forte Correlação

R: 0,5 e < 0,75 à Média Correlação

R < 0,5 à Fraca Correlação

R: 0 à Inexistente Correlação

Porcentagem máxima de variação explicável

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

$$R_{max}^2 = \frac{SQ_{reg} - SQ_{erro\ puro}}{SQ_{total}} \cdot 100 \quad (2)$$

Em que:

$SQ_{\text{puro erro}}$: Diferença entre a soma do quadrado total menos a soma de quadrado do tratamento.

Modelo: Planejamento Fatorial Com Adição de Ponto Central e Planejamento composto central

Planejamento Fatorial

Quando a resposta foi modelada por uma função linear das variáveis independentes, a função de aproximação foi de 1ª ordem (Equação 3):

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (3)$$

Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Os planos para ajustar superfícies de resposta são denominados de delineamentos para superfície de resposta. A metodologia de superfície de resposta é um procedimento sequencial. Quando estamos num ponto da superfície de resposta que está longe do ótimo, há pouca curvatura no sistema e o modelo de 1ª ordem será apropriado.

O objetivo é auxiliar o pesquisador, de forma rápida e eficiente, a encontrar a região de ótimo, isto é, determinar a melhor região de estudo. Encontrada a região de ótimo, um modelo mais elaborado, por exemplo, um modelo de segunda ordem, pode ser empregado, e uma análise pode ser feita para localizar o ponto de máximo ou de mínimo (ponto ótimo).

Outro objetivo da MSR é determinar as condições de operação ótima para o sistema, ou determinar uma região do espaço dos fatores no qual as especificações (requerimentos) de operação são satisfeitas.

Quando se está distante do ótimo, assume-se um modelo de primeira ordem como aproximação da verdadeira superfície de resposta em uma pequena região das variáveis independentes (x_i).

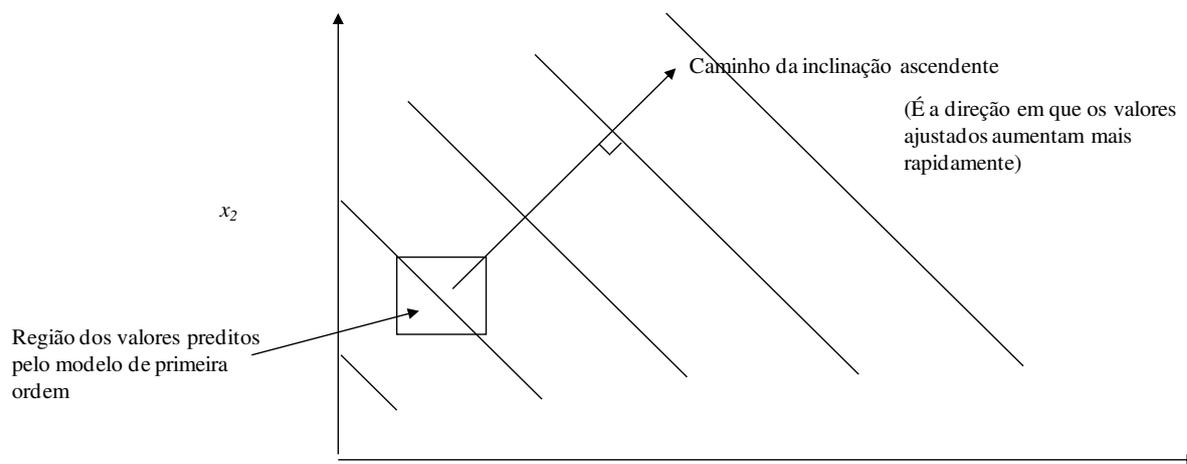
O objetivo é mover o experimento rapidamente para a vizinhança geral do ótimo utilizando um procedimento experimental simples, rápido, econômico e eficiente.

- Método de Máxima Inclinação Ascendente (MMIA) procura a MÁXIMA inclinação ascendente

- Método de Mínima Inclinação Descendente (MMID) procura a MÍNIMA inclinação descendente

O gráfico de contornos da superfície resposta de 1ª ordem é uma série de linhas paralelas. A direção da MIA é a direção na qual y (resposta) estimado cresce mais rapidamente.

Figura 1 - Superfície de resposta de primeira ordem e o caminho da inclinação ascendente



Fonte: Adaptado Werkema e Aguiar (1996).

Algoritmo geral para determinar as coordenadas de um ponto no caminho da máxima inclinação ascendente:

Assumir que o ponto $x_1=0, x_2=0, \dots, x_k=0$ é a base ou origem.

1. Escolha um tamanho para uma das variáveis independentes, por exemplo, Δx_j . Geralmente, selecionamos a variável que temos maior conhecimento, ou aquela que tem maior coeficiente de regressão em módulo $|\hat{\beta}_j|$.

2. O passo nas demais variáveis é:

$$\Delta x_i = \frac{\hat{\beta}_i}{\hat{\beta}_j / \Delta x_j} \quad i=1,2,\dots,k; i \neq j$$

3. Converter Δx_i das variáveis codificadas para as variáveis naturais.

Os Experimentos (tratamentos) são conduzidos ao longo do caminho da inclinação ascendente até que não ocorram mais acréscimos na resposta. Em seguida um novo modelo de

primeira ordem pode ser ajustado, um novo caminho de inclinação ascendente determinado, e o processo continuado.

Eventualmente, o pesquisador pode chegar na vizinhança do ponto ótimo. Isto é indicado pela falta de ajuste do modelo de primeira ordem. Neste momento, experimentos adicionais (tratamentos) são realizados para obter uma estimativa mais precisa do ótimo.

Planejamento composto central

No planejamento central composto foram executados tratamentos em diferentes níveis dos fatores, selecionados de acordo com delineamento estatístico multivariado.

O delineamento central composto utilizado nesse trabalho compreendeu o planejamento estatístico fatorial 2^2 , ponto central e o delineamento em estrela. Logo, foram executadas três repetições do ponto central para dar a estimativa do erro experimental.

Os 11 pontos experimentais (Tratamentos) foram delineados para permitir a avaliação do modelo. O modelo determinado foi testado para falta de ajuste fazendo avaliação do p-valor através da Análise de Variância (ANOVA).

Quando está próximo da região ótima, um modelo que incorpora o efeito de curvatura foi indicado. Para o planejamento composto central o modelo que foi adotado é o apresentado na Equação 4 (modelo de 2^a ordem).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4)$$

Em que:

y : Variável resposta;

β_0 : Média geral modelo;

β_i : Coeficiente do modelo

ε : Erro experimental.

β_{ii} : representa o efeito quadrático.

A Equação 4 é chamada de modelo de superfície de resposta de segunda ordem.

Análise de Modelos de Segunda Ordem: Ponto ótimo (estacionário)

Deseja-se encontrar os níveis de x_1, x_2, \dots, x_k , que maximizam a resposta estimada (predita). Este ponto, se existir, será um conjunto de x_1, x_2, \dots, x_k para o qual as derivadas parciais são iguais a zero (Equação 5):

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x_1} = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \hat{y}}{\partial x_k} = 0 \quad (5)$$

Este ponto, $x_{1,s}, x_{2,s}, \dots, x_{k,s}$ é chamado de ponto estacionário. O mesmo pode representar um máximo, mínimo ou ponto de sela.

Solução matemática geral (determinação do ponto estacionário): O modelo de 2ª Ordem escrito na forma matricial fica (Equação 6):

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + x' b + x' B x \quad (6)$$

$$x = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \vdots \\ \hat{\beta}_k \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} \hat{\beta}_{11} & \hat{\beta}_{12}/2 & \dots & \dots & \hat{\beta}_{1k}/2 \\ & \hat{\beta}_{22} & \dots & \dots & \hat{\beta}_{2k}/2 \\ & & \ddots & & \\ & & & \ddots & \\ \text{sim.} & & & & \hat{\beta}_{kk} \end{bmatrix}$$

Em que:

b é um vetor ($k \times 1$) dos coeficientes de regressão de primeira ordem e B é uma matriz simétrica ($k \times k$) onde na diagonal têm-se os coeficientes de regressão de segunda ordem e fora da diagonal os coeficientes da interação.

As derivadas parciais dos valores preditos da resposta (y chapéu) com relação aos elementos de x e colocadas iguais a zero são dadas por (Equação 7):

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial x} = b + 2Bx = 0 \quad (7)$$

O ponto estacionário é a solução das equações, ou seja, (Equação 8),

$$x_s = -\frac{1}{2} B^{-1} b \quad (8)$$

O valor predito da variável resposta no ponto estacionário é (Equação 9):

$$\hat{y}_s = \hat{\beta}_0 + \frac{1}{2} x_s' b \quad (9)$$

APÊNDICE C - Métodos utilizados para avaliação do material estabilizado por solidificação: integridade e durabilidade, óleos e graxas, demanda química de oxigênio e óleos e graxas em base seca

Resistência à compressão

A medida da resistência à compressão é calculada pela equação 1, em kgf.cm^{-2} , considerando a carga aplicada (F) e a área da seção do corpo de prova (A), e convertida para MPa.

$$RC(\text{kgf.cm}^{-2})=[F/A] \quad (1)$$

Em que:

RC: Resistência à compressão;

F: Carga aplicada

A: Área do corpo de prova

As medidas de RC, usadas para avaliar as características das matrizes cimentícias foram realizadas através do rompimento de séries constituídas por 2 matrizes cimentícias para cada tratamento.

Ensaio de Umidificação e Secagem

Para determinar a porcentagem de Umidificação e Secagem, as amostras foram submetidas a seis ciclos da seguinte forma: umidificação com água destilada, na proporção 2:1 em relação à massa da amostra natural; secagem em estufa a temperatura de 80 °C por 24 horas para evaporação total da água; resfriamento em dessecador e pesagem em balança analítica (Peso da amostra no ciclo i). Através da equação 2 calculou-se a perda de peso da amostra após os 6 ciclos.

$$U/S(\%) = \frac{\text{Peso amostra natural} - \text{Peso amostra ciclo } i}{\text{Peso amostra natural}} \cdot 100 \quad (2)$$

Ensaio de Óleos e Graxas

O ensaio para determinar o teor de O&G é descrito a seguir:

- I. Inicialmente é ajustado o pH da amostra para $\text{pH} < 2$ dentro do próprio frasco de coleta;
- II. Em seguida, 1 litro desta amostra é transferida para o funil de separação;
 - a) Logo após, o frasco de coleta é lavado com 15 ml de hexano, e acrescentado esta porção ao funil, em seguida é adicionado mais 25 ml de hexano ao funil, e este é agitado por 2 minutos;
 - b) Espera-se até que as duas camadas se separem e então é recolhida a porção da amostra numa proveta;
 - c) A porção que contém o solvente é filtrado em papel filtro, adaptado em funil raiado, recolhendo o filtrado em balão tarado (precisão $\pm 0,0001$);
 - d) A porção de amostra é voltada para o funil de separação, lavando a proveta com 15 ml de solvente e acrescentado esta porção ao funil;
- III. Os itens a, b, c e d é repetidos; após, lavar o funil de separação com 20 ml de hexano e filtrar esta porção recolhendo-a no balão tarado;
- IV. O papel filtro é lavado duas vezes com porções de 5 ml de solvente, recolhendo estas porções no balão tarado;
- V. O solvente é destilado e recolhido, para posterior recuperação, até que restem cerca de 10 ml apenas, em banho maria a 70°C ;
- VI. Em seguida, 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 equação 3:

$$\text{ÓleosGraxas}(\text{mg} / \text{L}) = \left[\frac{(A - B)}{1} \times 1000 \right] - C \quad (3)$$

Em que:

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

B: Peso do balão vazio, mg;

C: Valor da prova em branco, mg.L^{-1} .

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O ensaio para determinação de DQO foi realizado através das seguintes etapas:

- I. Quando necessário a amostra é diluída e em seguida pipetado 1,5 ml da solução digestora num tubo de digestão em seguida é adicionado 2,5 ml da amostra e 3,5 da solução catalisadora.
- II. A prova em branco é preparada com 2,5 ml de água destilada no lugar da amostra; os tudo de ensaio são fechados e homogeneizados, e então, colocado para digerir durante 2 horas a 150°C; a amostra padrão é preparada com 1,5 ml da solução digestora mais 1,5 ml de água destilada e 3,5 ml de ácido sulfúrico concentrado;
- III. Após a amostra ser digerida por duas horas, é transferido o conteúdo para um erlenmeyer, então é completado com água destilada para um volume de 25 ml e em seguida adicionado uma gota de ferroína a amostra. É realizada a titulação com a solução de sulfato ferroso amoniacal, o volume de solução ferrosa gasto é chamado de VPA;
- IV. A prova em branco digerida, que foi preparada com 2,5 ml de água destilada, chamar o volume desta solução ferrosa gasto de VPB. É Pipetada 1,5 ml da solução de digestão em um erlenmeyer e adicionado 15 ml de água e 3,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, com agitação contínua, espera-se esfriar.
- V. É adicionado uma gota de ferroína e titulada esta prova padrão com solução de sulfato ferroso amoniacal. Chamar o volume de solução ferrosa gasto de VP. A DQO foi obtida através da seguinte equação:

$$DQO \left(\text{mg} \frac{\text{O}_2}{\text{l}} \right) = \frac{(V_{PB} - V_{PA}) \times 1000}{V_P} \quad (4)$$

Em que:

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

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

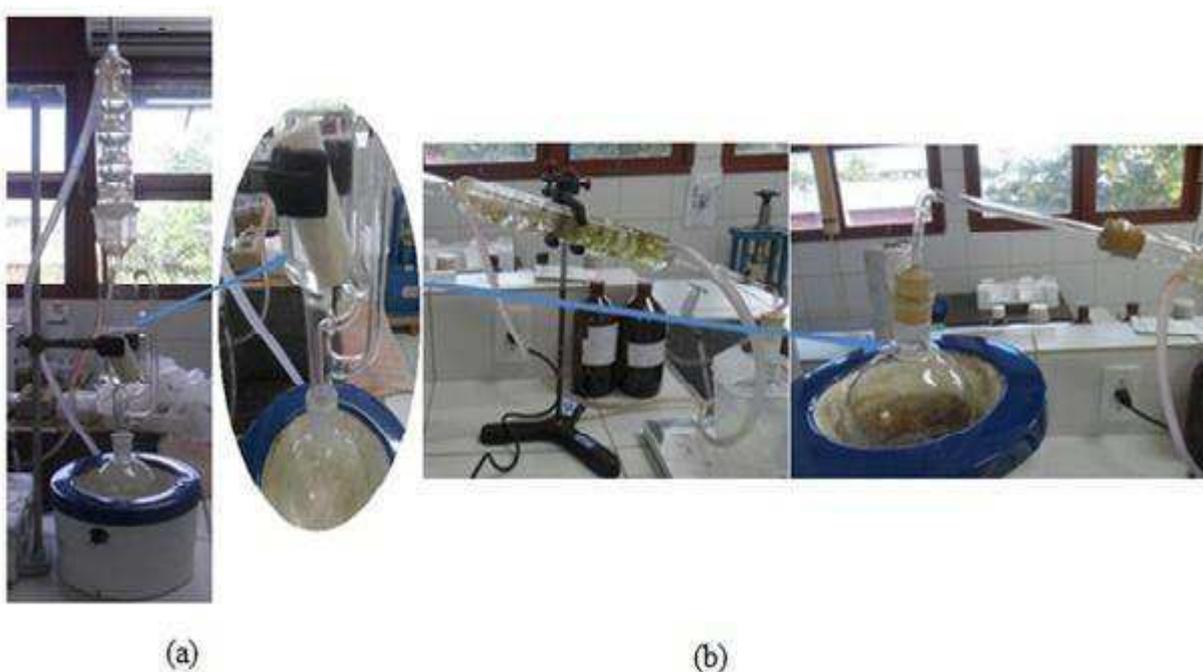
VP: volume da solução ferrosa gasto na titulação da prova padrão, ml.

d) Teor de Óleos e Graxas (O&G) em Base seca

Num becker de 150 ml pesou-se aproximadamente 20 g do resíduo (precisão ± 0,5g); adiciona-se HCl concentrado até pH = 1 e em seguida adiciono-se 25 g de sulfato de

magnésio heptahidratado seco em estufa. Misturou-se bem com uma bagueta e espalhou-se pelas paredes do becker. A mistura ficou em repouso por 15-30 minutos. O material solidificado foi removido e triturado em almofariz e o pó transferido para o cartucho de extração. Então foi recolhido o material ainda retido no becker e no almofariz com papel filtro molhado em solvente e colocado também no cartucho; o material do cartucho foi coberto com lã de vidro e extraído em soxhlet com 250 ml de solvente em balão tarado, a 20 ciclos/hora (Figura 1a). O frasco e a lã de vidro foram lavados com solvente; o solvente destilado foi recolhido (Figura 1b). O balão foi esfriado em dessecador por 30 minutos exatamente e pesado.

Figura 1- Sistema extrator Soxhlet – manta de aquecimento (a) e Sistema destilador – manta de aquecimento (b)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2015).

Em separado, determina-se a porcentagem de sólidos secos da amostra. O cálculo da porcentagem de óleos e graxas é dado pela equação 5:

$$\text{Óleos Graxas (\%)} = \left[\frac{(A - B) * 100}{C * D} \right] \quad (5)$$

Em que:

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

B: peso do balão vazio, g;

C: quantidade de borra em g;

D: teor de sólidos totais = $\% \text{ sólidos totais}/100$

APÊNDICE D - MÉTODOS UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO E DO AGLOMERANTE

Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH da borra oleosa de petróleo e do aglomerante foi determinado com potenciômetro em suspensão aquosa seguindo o método preconizado por Tan (1996). A determinação do pH foi realizada em água destilada, em potenciômetro da marca “*Tecnal 2*”, após agitação da mistura e descanso por 3 horas.

Teor de Umidade (TU)

A determinação do teor de umidade foi obtida segundo APHA (2005). A amostra do material foi pesada e colocado em uma estufa da marca “*Marconi*” a 105⁰ C durante 24 horas. Em seguida, este material foi esfriado em dessecador e pesado. A umidade percentual foi obtida pela diferença em peso, conforme apresentado na equação 1.

$$\% \text{ Umidade} = \frac{(P_1 - P_2)}{P_2} \quad (1)$$

Em que:

P₁: Massa do substrato úmido;

P₂: Massa do substrato seco 105⁰ C.

Sólidos totais e suas frações

Os sólidos totais e suas frações foram determinados de acordo com os métodos preconizados por APHA (2005). A determinação de sólidos totais foi obtida pela diferença do teor de umidade a 105-110⁰C encontrada menos 100%, conforme apresentado na equação 2.

$$\% \text{ Sólidos Totais} = 100 - \% \text{ TU} \quad (2)$$

A determinação do teor de sólidos totais voláteis (matéria orgânica total) foi obtida, multiplicando-se por 100 a diferença entre o peso da amostra seca a 105⁰ C e o peso calcinado a 550⁰ C em mufla, e dividindo-se este resultado pelo peso seco a 105⁰ C, conforme apresenta a equação 3.

$$\% \text{ Sólidos Totais Voláteis} = \left(\frac{P_3 - P_4}{P_3} \right) \times 100 \quad (3)$$

Em que:

P₃: Massa do substrato seco a 105°C;

P₄: Massa do substrato calcinado a 550°C

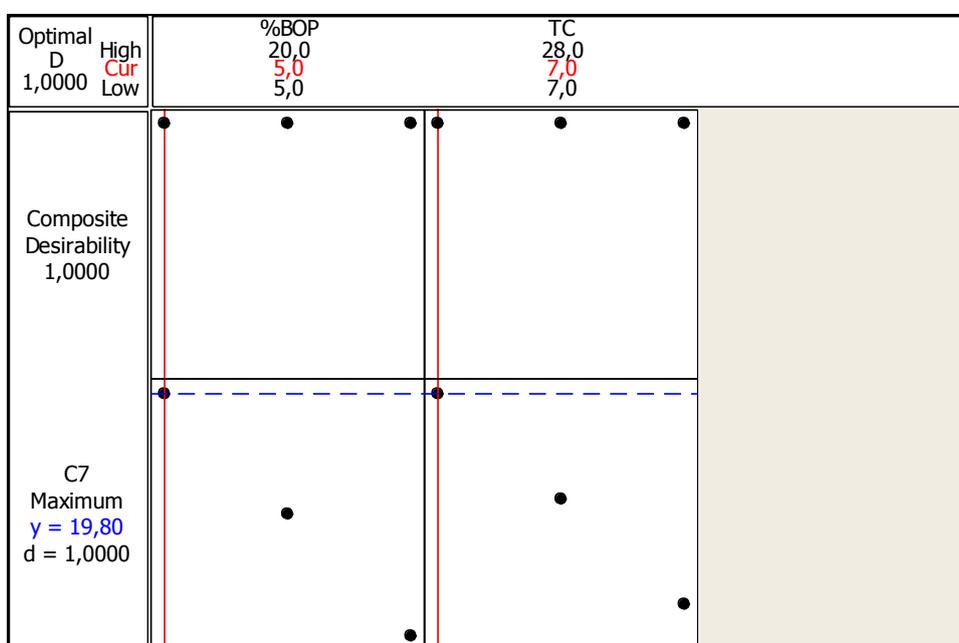
A determinação de sólidos totais fixos (matéria inorgânica) foi obtida pela diferença do teor de sólidos totais voláteis a 550°C encontrada menos 100%, conforme apresentado na equação 4.

$$\% \text{ Sólidos Totais Fixos} = 100 - \% \text{ STV} \quad (4)$$

APÊNDICE E - GRÁFICOS DE OTIMIZAÇÃO

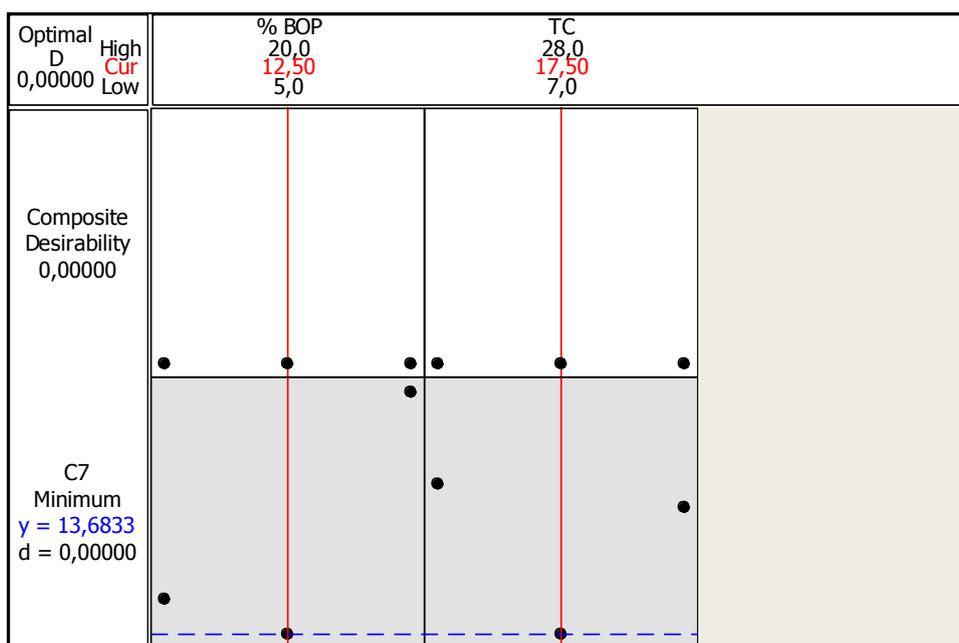
Os gráficos de otimização com o ponto ótimo para os parâmetros: resistência à compressão, capacidade de absorção de água, umidificação e secagem, óleos e graxas do líquido lixiviado, demanda química de oxigênio do líquido lixiviado, concentração de Cromo do líquido lixiviado, concentração de Cromo do líquido solubilizado e óleos e graxas do líquido solubilizado, encontram-se abaixo, nos Gráficos E1, E2, E3, E4, E5, E6, E7, E8.

Gráfico E1 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para resistência à compressão



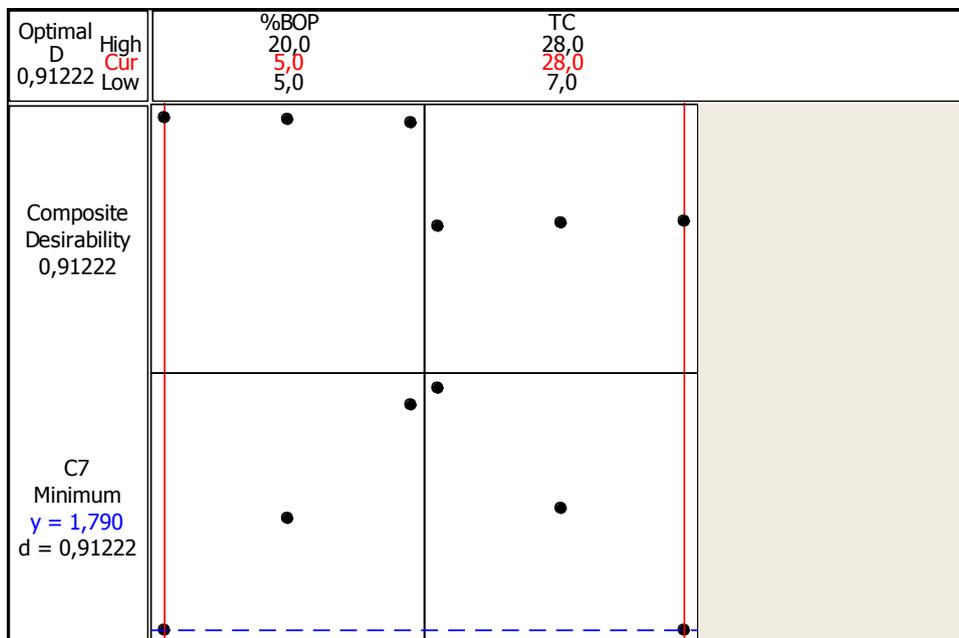
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Gráfico E2 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para capacidade de absorção de água



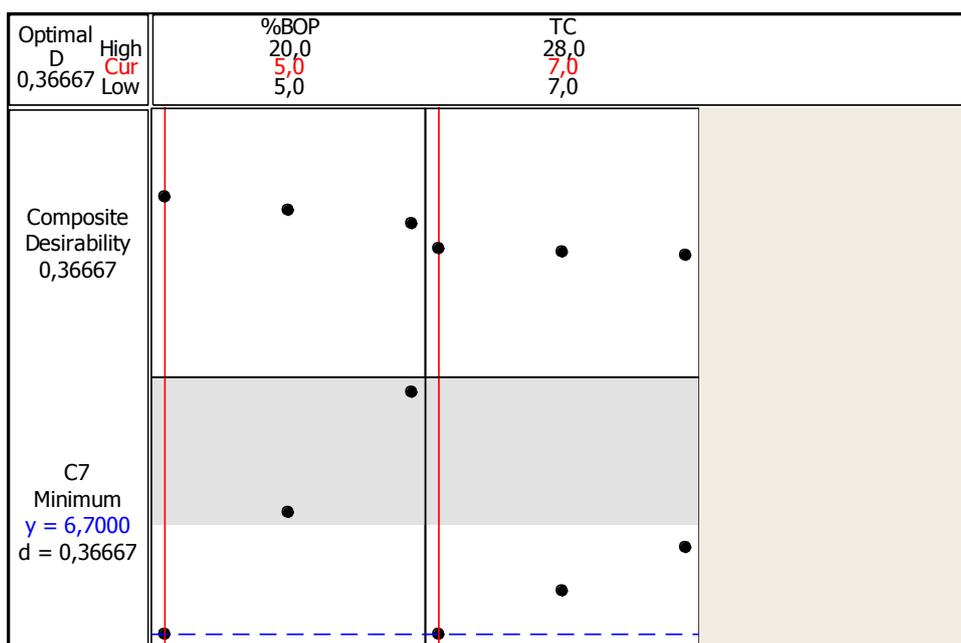
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Gráfico E3 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para umidificação e secagem



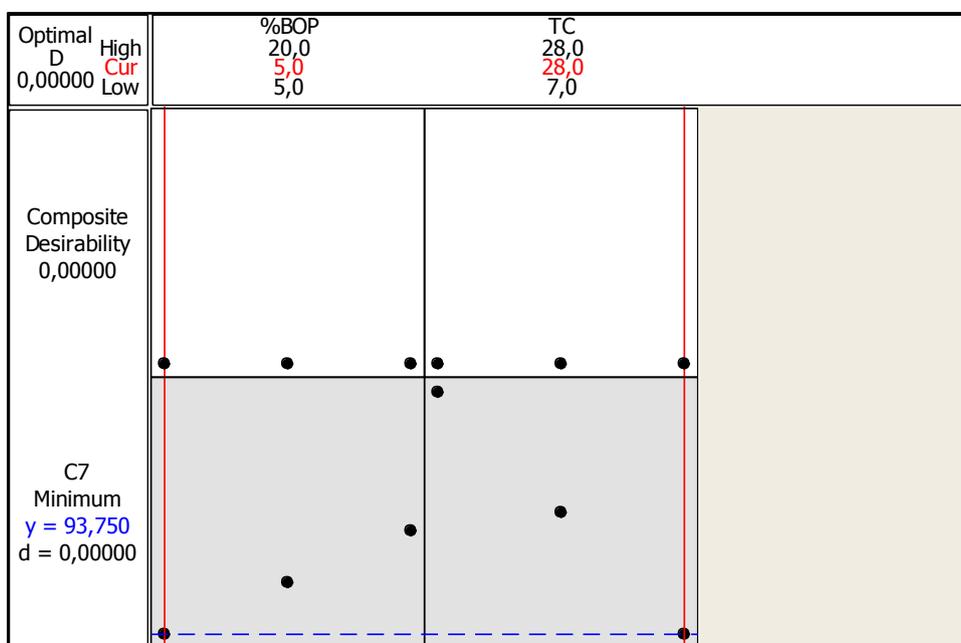
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Gráfico E4 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para óleos e graxas do líquido lixiviado



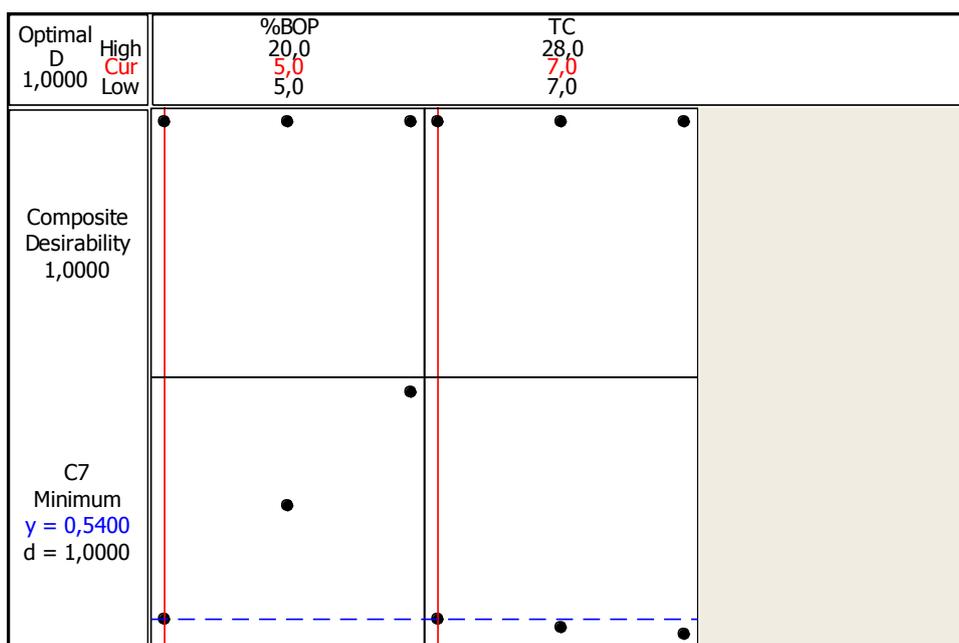
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Gráfico E5 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para demanda química de oxigênio do líquido lixiviado



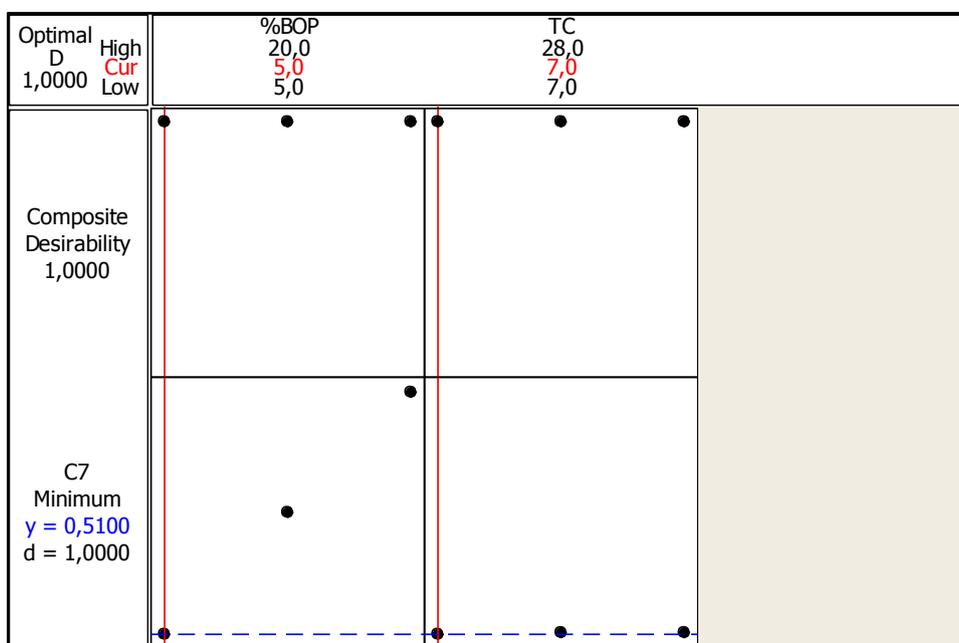
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Gráfico E6 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para concentração de Cromo do líquido lixiviado



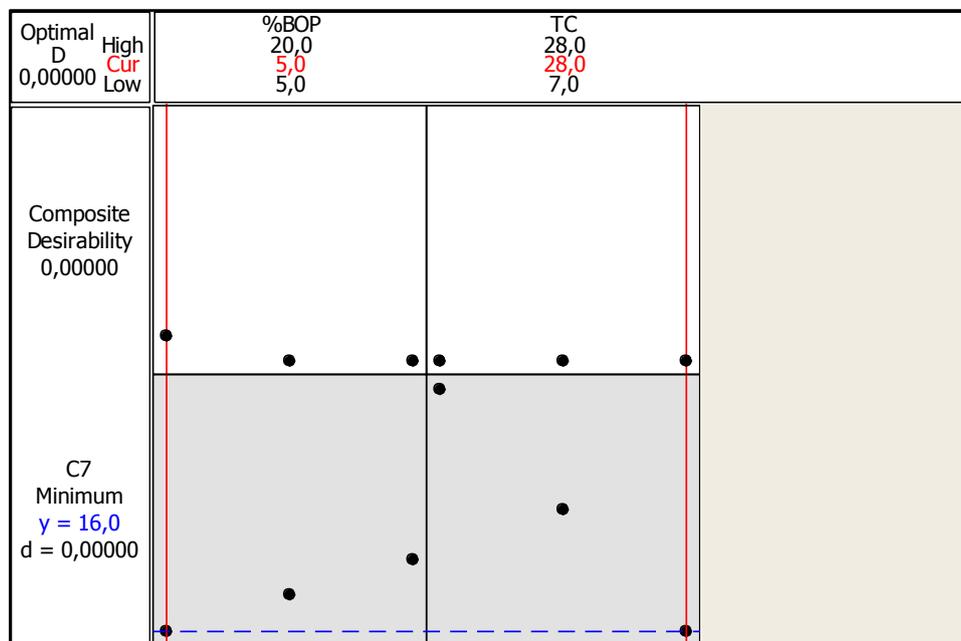
Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Gráfico E7 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para concentração de Cromo do líquido solubilizado



Fonte: Dados da pesquisa (2015).

Gráfico E8 - Ponto ótimo do processo de estabilização por solidificação para óleos e graxas do líquido solubilizado



Fonte: Dados da pesquisa (2015).