

Tratamento da Borra Oleosa de Petróleo e Estudo Cinético do Processo de Estabilização por Solidificação

Treatment of Oily Sludge of Petroleum and Kinetic Study of the Stabilization Process by Solidification

RESUMO

A borra oleosa de petróleo, resíduo gerado nas refinarias de petróleo, é composta de metais pesados, óleos e graxas, e hidrocarbonetos totais, o que impede sua disposição no meio ambiente sem um tratamento prévio. Assim, o presente trabalho visa realizar o tratamento da borra oleosa utilizando a estabilização por solidificação e o estudo cinético do teor de óleos e graxas. A pesquisa compreendeu as seguintes etapas: planejamento do experimento, tipo fatorial; preparação e avaliação do material estabilizado por solidificação através da resistência à compressão, capacidade de absorção de água, óleos e graxas e estudo cinético. Todos os tratamentos foram aprovados nos ensaios de resistência à compressão e capacidade de absorção de água e apenas um tratamento (20% de borra e 14 dias de cura) foi reprovado no ensaio de determinação de óleos e graxas. Com relação à cinética, a constante de decaimento foi maior para o menor tempo de cura.

PALAVRAS-CHAVE: Borra oleosa de petróleo, Estabilização, Solidificação

ABSTRACT

The oily sludge of petroleum, hazardous waste generated by oil refineries, is composed of heavy metals, oils and greases, and total hydrocarbons, which prevent their disposal into the environment without prior treatment. The research involved the following steps: design of the experiment, factorial; preparation and evaluation of the material stabilized by solidification through compressive strength, absorbency of water, oils and greases and kinetic study. All treatments were approved in the tests compressive strength and absorption capacity of water and only one (20% sludge and 14 days curing) failed the test for determining oil and grease. Regarding the kinetics, the decay constant was higher for less healing time.

KEYWORDS: Oil sludge of petroleum, Stabilization, Solidification

Maria Rosiane de Almeida Andrade

Graduanda em Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil
m.rosianealmeida@gmail.com

André Luiz Fiquene de Brito
Professor na Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil
andre@deq.ufcg.edu.br

Ana Cristina Silva Muniz
Professora na Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil
anamuniz@deq.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera tem crescido em todo o mundo e tornou-se um dos principais setores da economia mundial. De acordo com a Agência Brasileira Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2010), em 2009 o Brasil alcançou o 14º lugar entre os maiores produtores mundiais de petróleo, com uma produção de aproximadamente 2 x 106 barris.dia¹.

O problema decorrente desse crescimento esta ligada a geração de resíduos, que aumenta a cada dia. Contaminação ambiental por petróleo e seus derivados é um problema grave em todo o mundo. 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 e gasosos (OLLIVIER e MAGOT, 2005).

Refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas geram grandes quantidades de resíduos sólidos. Uma preocupação especial é a borra oleosa de petróleo que se acumula no fundo dos tanques de armazenagem de petróleo bruto ou é gerado em sistemas de separação de água-óleo (MAITET *et al.*, 2008).

A borra oleosa é um resíduo recalcitrante e caracterizado como uma emulsão de água, óleo, gorduras, sólidos, compostos orgânicos e metais pesados. Entre os compostos orgânicos, os mais comuns são os alcanos, cicloalcanos, benzeno, tolueno, xilenos, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) (KRIIPSALU *et al.*, 2008).

Devido à presença de compostos perigosos e ao elevado teor de óleos e graxas (TOG) e as suas características de toxicidade e inflamabilidade, a borra oleosa de petróleo é classificada como resíduo perigoso Classe I, segundo a ABNT NBR 10.004 (ABNT NBR 10.004, 2004), o que impede sua disposição

no meio ambiente sem um tratamento prévio.

A disposição inadequada da borra oleosa de petróleo pode contaminar solos e representar uma séria ameaça para as águas subterrâneas. Aterro sanitário, tratamento via coque, extração com solventes e incineração são atualmente os principais métodos de eliminação de borras oleosas. Contudo estes métodos são considerados caros ou inadequados para atender os atuais e futuros regulamentos (CONAWAY, 1999).

Uma opção de pré-tratamento ou tratamento propriamente dito, de resíduos que não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente em que foram gerados é a Estabilização por Solidificação (E/S) (STEGEMANN *et al.*, 2001).

O processo de E/S envolve a mistura de resíduo tanto na forma de lodo como líquido e sólido, com material cimentício, de forma a encapsular e incorporar o resíduo nesse sistema de ligação. Ao término do processo de E/S obtém-se um material sólido com integridade estrutural e estabilidade adequada com o propósito de reter contaminantes presente no resíduo perigoso e evitar a lixiviação dos mesmos ao meio ambiente (FITCH e CHEESEMAN, 2003).

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

A estabilização é um processo de conversão de resíduos tóxicos para uma forma física e quimicamente mais estável, isto é, altera quimicamente resíduos perigosos para produzir uma forma menos tóxica ou menos móvel. Trata-se de interações químicas entre os resíduos e o agente de ligação. Por outro lado, a solidificação converte resíduos líquidos, semissólido, lama ou um pó em uma forma monolítica ou em um material granular, que irá permitir o tratamento relativamente fácil e o transporte para aterros (CHEN, 2009).

O uso da E/S para resíduos inorgânicos é até certo ponto bem aceito e tem sido amplamente divulgado. Contudo, a E/S é considerada menos compatível com resíduos orgânicos, devido aos compostos orgânicos inibirem a hidratação do ligante (cimento). Assim, qualquer imobilização de contaminantes orgânicos depende principalmente do aprisionamento físico na matriz de tal forma que compostos não polares (insolúveis) são mais susceptíveis de ser retido pelo sólido, enquanto que compostos polares (solúveis) permanecem sujeitos à lixiviação (TRUSELL e SPENCE 1994; CONNER e HOFFNER 1998; LEONARD e STEGEMANN 2010).

Bandeira (2010) realizou o tratamento da borra oleosa de petróleo, utilizando a estabilização por solidificação, tendo como ligante o cimento Portland comum e a argila organofílica. A autora avaliou o comportamento do material estabilizado por solidificação em função do ambiente que o material era armazenado. A presente pesquisa apresenta como diferencial aos já publicados em função de realizar estudo cinético visando à determinação da constante de decaimento do contaminante.

Suzuki e Ono (2008) realizaram um estudo cinético, desenvolvendo um modelo cinético de primeira ordem para o tratamento de cinzas contaminadas

com metais pesados. As cinzas contaminadas foram tratadas utilizando a estabilização por solidificação. Os autores encontraram valor de k (h^{-1}) igual a $1,73 \times 10^{-2}$ para o contaminante chumbo, quando realizou extração com água destilada.

Paudy *et al.*, (2008) realizaram o tratamento de solos contaminados com combustíveis, utilizando a técnica do landfarming. Os autores realizaram o estudo da constante de decaimento de hidrocarbonetos de petróleo (HTP) e verificaram que a taxa de decaimento do HTP era proporcional a sua concentração.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo realizar o tratamento da borra oleosa de petróleo utilizando a técnica da estabilização por solidificação, tendo como aglomerante o cimento Portland comum. O material estabilizado por solidificação será avaliado quanto a sua integridade/durabilidade e quanto à imobilização do teor de óleos e graxas, visando a sua redução. Neste trabalho, será realizado o estudo cinético da estabilização por solidificação, visando determinar, também, a velocidade de decaimento do teor de óleos e graxas. Foi usado o modelo de 1° ordem proposto por Suzuki e Ono (2008), porém com aplicação em resíduos sólidos da indústria de petróleo (borra oleosa de petróleo).

METODOLOGIA

A pesquisa compreendeu as seguintes etapas: planejamento do experimento, preparação dos corpos de prova, realização dos ensaios de avaliação do material E/S e estudo cinético do processo de estabilização por solidificação.

Planejamento do Experimento e Análise Estatística

Neste trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial $2^k(2^2)$, onde as variáveis avaliadas foram: percentual de borra oleosa de petróleo e tempo de cura em dias. Os experimentos foram realizados com dois fatores e dois níveis. Para o fator percentagem foram usados os níveis 10 e 20% codificados para baixo (-) e alto (+), respectivamente. Para o tempo de cura, foram usados níveis 14 e 28h, codificados nos níveis baixo (-) e alto (+), respectivamente.

O experimento teve como objetivo verificar se existem efeitos significativos entre a porcentagem de resíduo e o tempo de cura, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA. O critério de decisão adotado foi o seguinte:

- Efeito Significativo (valor $p \leq 0,05$): Médias diferentes para o tempo de cura e porcentagem ao nível de 95% de Probabilidade;
- Efeito Não Significativo (valor $p > 0,05$): Médias iguais para o tempo de cura e porcentagem, ao nível de 95% de Probabilidade.

O software utilizado para realizar as análises estatísticas foi o MINITAB 16.0 (2012).

Preparação dos corpos de provas

Os corpos de provas foram preparados seguindo as etapas propostas pela ABNT NBR 7215 (1996). A avaliação foi realizada utilizando o Protocolo de avaliação de materiais E/S (BRITO, 2007). O aglomerante utilizado foi o cimento Portland comum.

Na Figura 1 está apresentada a sequência de preparação dos corpos de prova. Na Figura 1(a) e (b) encontra-se a borra oleosa de petróleo e o aglomerante (cimento Portland comum). Na Figura 1(c) a pasta homogênea formada, após misturar a borra oleosa os aglomerante e água destilada. Na Figura 1(d) estão os moldes cilíndricos onde a pasta é disposta e na Figura 1(e) os corpos de provas já desmoldados.

Inicialmente misturou-se o aglomerante com a borra oleosa de petróleo, em seguida adicionou-se água aquecida a 60 °C. A partir do contato entre os aglomerantes com água, iniciou-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de provas. Homogeneizou-se bem a mistura de forma a obter uma massa homogênea. A massa formada foi então disposta em moldes cilíndricos, tomando-se o cuidado para não ficarem espaços vazios na interior do molde. Em seguida foram



Figura 1 – Preparação dos CP

cobertos com placas de vidros retangulares de 70 mm por 100 mm de aresta e de no mínimo 5 mm de espessura afim de não ocorrer perda d'água. Os corpos de prova ficaram em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta. Após as 24h, os corpos de prova foram desmoldados e deixados por um tempo de cura de 14 e 28 dias, para que então os ensaios fossem realizados.

Avaliação do Material Estabilizado e Solidificado

Resistência à Compressão

No ensaio de resistência à compressão, foram utilizados corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, os quais foram postos diretamente sobre o prato inferior de uma prensa, de maneira que ficassem rigorosamente centrados em relação ao eixo de carregamento. A medida da resistência à compressão foi 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.

$$RC (\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}) = F/A \quad (1)$$

Onde:

RC: Resistência a compressão em MPa;

F: Força de ruptura dos corpos de prova em kg;

Área: Área de seção dos corpos de provas em cm^2 .

Capacidade de Absorção de Água

No ensaio de capacidade de absorção de água os corpos de prova foram condicionados em estufa a 103 °C por 24 horas e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1, utilizando água desmineralizada com resistividade maior que 0,2 MΩ.cm. Posteriormente as amostras foram

imersas em água a 23 °C por períodos de 24, 48 e 72 horas. O resultado é expresso em % conhecendo-se a massa do corpo de prova após saturação em água e a massa do corpo de prova seca em

$$CAA(\%) = \frac{MSAT - MS}{MS} \times 100$$

estufa, conforme a Equação abaixo:

(2)

Onde:

MSAT: massa do corpo de prova após saturação em água e fervura;

MS: massa do corpo de prova seco em estufa.

Determinação do teor óleos e graxas (TOG) em base seca

Para determinação de óleos e graxas em base seca foi utilizado o procedimento do Método C da extração em Soxhlet, modificado, o qual se aplica a lodos e outras amostras sólidas ou semi-sólidas (CETESB L5.142). Esse método consiste na extração por solvente. Promoveu-se o contato da matriz com o solvente orgânico (n-hexano), a fim de que o óleo presente fosse solubilizado pelo agente extrator.

Posteriormente, através de outro processo de separação, a destilação, obteve-se o óleo e o solvente recuperado pode ser reutilizado no processo de extração. O cálculo da porcentagem de óleos e graxas é dado pela Equação 3:

$$\text{ÓleosGraxas}(\%) = \left[\frac{(A-B) * 100}{C * D} \right] \quad (3)$$

Onde:

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

B: peso do balão vazio, g;

C: quantidade de borra em g;

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

Sólidos Totais

Na determinação dos sólidos totais, utilizou-se o método gravimétrico Standard Methods (1998). Pesou-se 25 gramas do material estabilizado/solidificado e enviou-o para estufa por 24 horas à temperatura de 103-105 °C. Retirou-se a material, deixou esfriar no dessecador até peso constate e pesou novamente. O resultado para sólidos totais foi calculado através da seguinte Equação 4:

$$\text{SólidosTotais}(\%) = \left[\frac{(A-B)}{(C-B)} \right] * 100 \quad (4)$$

Onde:

A : peso da amostra seca + cápsula

B : peso da cápsula

C : peso da amostra úmida + cápsula

Os resultados obtidos nesse ensaio foram utilizados no cálculo da determinação de óleos e graxas em base seca.

Constante de decaimento (k)

Para determinar a constante de decaimento da borra oleosa de petróleo utilizou-se o modelo de primeira ordem, conforme descrito em Suzuki & Ono (2008). A velocidade de dissolução pode ser dada pela equação de primeira ordem, que é proporcional à quantidade de contaminante, logo:

$$\ln \left(\frac{dX}{X_0} \right) = -kt \quad (5)$$

Rearranjando a forma integrada da lei de velocidade de primeira ordem, obtém-se a Equação:

$$\ln X - \ln X_0 = -k.t \quad (6)$$

Onde:

$\ln[X]$: concentração da borra em qualquer instante(mg.kg^{-1});

k: Constante cinética de decaimento (dia⁻¹);
t: tempo (dia);
ln [X]₀: concentração da borra bruta(mg.kg⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resistência à compressão

Na Tabela 1 estão apresentados os valores obtidos para o ensaio de resistência à compressão (RC).

Observa-se que todos os corpos de provas apresentaram valores de resistência à compressão maior que o 1 MPa, que é o valor mínimo estabelecido pelo Protocolo de Avaliação de Materiais Estabilizados por Solidificação proposto por Brito (2007).

Segundo Brito (2007) o material E/S apresentando valores superiores a 1 MPa poderá ter diversas utilizações como materiais de base e cobertura em obras de pavimentação e como material de construção civil, como confecção de tijolos, blocos, agregados e peças de concreto com ou sem função estrutural. Para ser disposto em aterro de resíduos industriais perigosos deve ter no mínimo 0,8 MPa de resistência à compressão.

Se o material apresentar resistência à compressão menor que

Tabela 1- Resultados do ensaio de resistência à compressão

Corpo de Prova	Porcentagem de Borra (%)	Tempo de cura (dias)	RC (MPa)
1	10	14	2,736
2	10	14	2,694
3	10	28	2,6
4	10	28	2,27
5	20	14	2,119
6	20	14	2,09
7	20	28	1,24
8	20	28	1,08

1 MPa, sua utilização será controlada e dispostas em aterro de resíduos não perigosos. Neste caso a concentração do contaminante deve ser quantificada para decidir a rota final a ser seguida.

Bandeira (2010) encontrou os seguintes valores de RC para um tempo de cura de 14 dias, a temperatura de 0 °C e 10 e 20% de borra oleosa se petróleo: 5,02 e 3,71MPa. A diferença entre os valores encontrados por Bandeira e o do presente trabalho, pode ser atribuída à temperatura de cura e ao tipo de borra utilizada.

A Tabela 2 apresenta que os fatores percentagem de borra, tempo de cura e interação foram significativos ao nível de 95% de probabilidade, pois, os valores p foram todos menores que 0,05. Logo, é válido afirmar que percentagem de borra oleosa tempo

de cura exerce influência na resistência a compressão.

A Figura 2 confirma o resultado da ANOVA apresentada na Tabela 2, pois, apresenta o gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para a resistência à compressão ao nível de 95% de probabilidade. Observa-se que os fatores percentagem (A), tempo de cura (B) e interação (AB) são interceptados pela linha dos efeitos padronizados.

O modelo obtido está apresentado na Equação 7. O modelo consegue explicar 89,7% dos dados.

$$RC = 2,10 - 0,47 \text{ perc} - 0,306 \text{ tempo} - 0,17 \text{ perc} \times \text{tempo} \quad (7)$$

Onde:

RC: Resistência à Compressão

Perc: Percentagem de borra oleosa

Tabela 2 - Análise de Variância (ANOVA) para RC

Fontes de Variação	g.l	Soma Quadrática (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	p-valor *
Efeito Principal	2	2,53	1,26	0,001
A - Fator <i>perc</i> (%)	1	1,78	1,78	0,001
B - Fator <i>tempo</i> (t)	1	0,75	0,75	0,003
AB - Interação <i>perc x tempo</i>	1	0,22	0,22	0,023
Residual	4	0,07	0,02	-
Puro Erro	4	0,07	0,02	-
Total	7	2,82	-	-
R ²	R ² max		R	

LEGENDA: g.l: Graus de liberdade; t: Fator tempo; perc: Fator Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QM_{aj}: Quadrado Médio ajustado; Valor p* ≤ 0,05(significativo); Valor p** > 0,05 (Não significativo).

Substituindo na Equação 7 os níveis dos fatores por (-1) e (+1), o maior valor estimado para a resistência a compressão é de 3,236 MPa, quando se utiliza menor percentagem de borra oleosa de petróleo (10%) e menor tempo de cura (14 dias). O menor valor estimado, 1,824 MPa, ocorre quando se tem uma maior porcentagem de borra oleosa de petróleo (20%) e maior tempo de cura (28 dias).

Capacidade de Absorção de Água

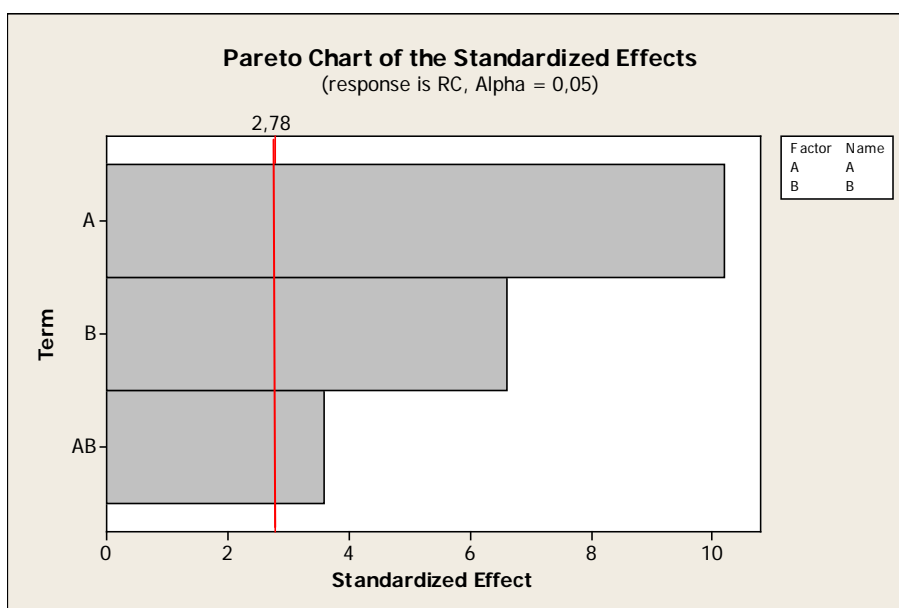


Figura 2 – Gráfico de Pareto para Resistência à compressão

Na Tabela 3, estão apresentados os valores de capacidade de absorção de água (CAA) para cada corpo de prova.

O ensaio de capacidade de absorção de água estima a porosidade do material. Segundo a ABNT NBR 9778, neste ensaio o limite máximo de água permissível nos poros é 40%. A Tabela 4 apresenta que todos os corpos de prova ficaram dentro do limite máximo permissível.

Bandeira (2010), em seus estudos encontrou os seguintes valores para o ensaio de CAA: 38,39 e 47,50, para 10 e 20% de borra respectivamente, sendo a temperatura da cura 0 °C e 32,20 e 34,37, para 10 e 20% de borra

Tabela 3 - Resultados do ensaio de capacidade de absorção de água

Corpo de Prova	Porcentagem de Borra (%)	Tempo de cura (dias)	CAA(%)
1	10	14	19,78
2	20	14	17,05
3	10	28	12,04
4	20	28	17,2
5	10	14	20,52
6	20	14	18,22
7	10	28	11,13
8	20	28	17,44

respectivamente, mas, a uma temperatura de cura de 40°C.

Logo, percebe-se que tanto a diminuição, como o aumento brusco da temperatura, afetam a capacidade de absorção de água do material, pois o material

passa a reter mais água em seus poros.

A Tabela 4 apresenta que os fatores percentagem de borra, tempo de cura e interação foram, também, significativos ao nível de 95% de probabilidade, pois, os

Tabela 4 - Análise de Variância (ANOVA) para capacidade de absorção de água

Fontes de Variação	g.l	Soma Quadrática (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QMaj)	p-valor*
Efeito Principal	2	44,63	22,31	0,001
A - Fatorperc (%)	1	5,17	5,17	0,018
B - Fator tempo(t)	1	39,44	39,44	0,000
AB - Interação perc x tempo	1	34,05	34,05	0,001
Residual	4	1,39	0,34	-
Puro Erro	4	1,39	0,34	-
Total	7	80,07	-	-

LEGENDA: g.l: Graus de liberdade; t: Fator tempo; perc: Fator Percentagem; R2: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QMAJ: Quadrado Médio ajustado; *: Valor p ≤ 0,05 (significativo); **: Valor p > 0,05 (Não significativo).

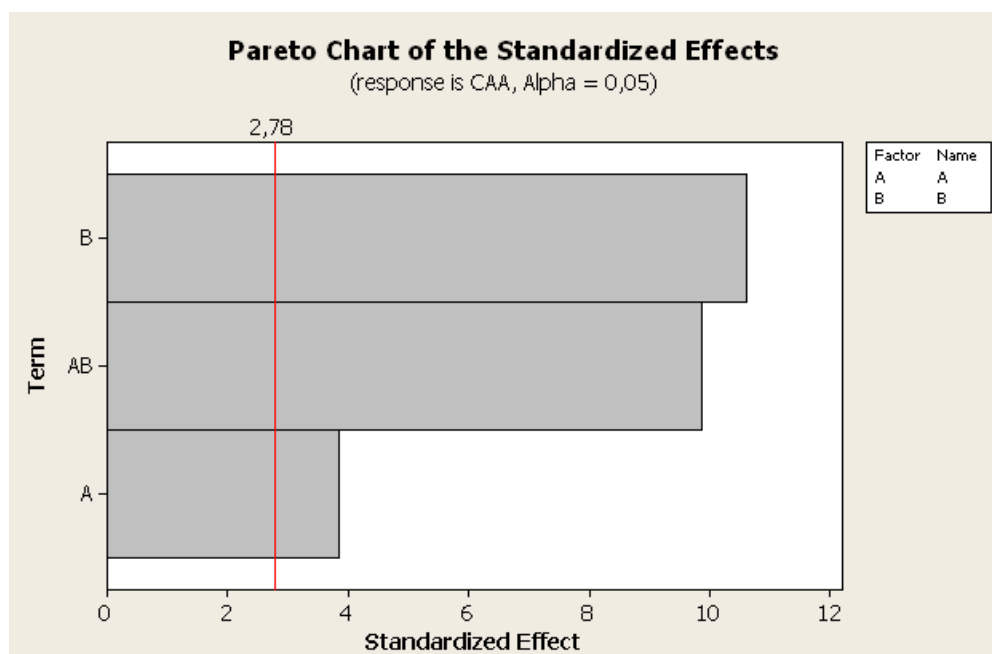


Figura 3 – Gráfico de Pareto para capacidade de absorção de água

valores p foram todos menores que 0,05.

Com base na ANOVA da Tabela 4, é válido afirmar que percentagem de borra oleosa tempo de cura exerce influência na capacidade de absorção de água.

A Figura 3 confirma o resultado da ANOVA apresentada na Tabela 4, pois, apresenta o gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para a resistência à compressão ao nível de 95% de probabilidade. Observa-se que os fatores percentagem (A), tempo de cura (B) e interação (AB) são interceptados pela linha dos efeitos padronizados.

O modelo obtido está apresentado na Equação 8. O modelo consegue explicar 98,28%.

$$CAA = 16,67 + 0,804 \text{ perc} - 2,22 \text{ tempo} + 2,06 \text{ perc} \times \text{tempo} \quad (8)$$

Substituindo na Equação 8 os níveis dos fatores por (-1) e (+1), pode-se afirmar que os valores esperados sempre estarão abaixo do limite máximo permissível (40%), pois o maior valor esperado é

20,15%, quando a porcentagem de borra é menor (10%) e o tempo de cura do corpo de prova é maior (28 dias).

Determinação de óleos e graxas

Na Tabela 5 estão apresentados os valores do teor de óleos e graxas (TOG) para cada corpo de prova e a redução do teor de óleos e graxas para cada

tratamento em relação à borra bruta, que tem 42,78% de óleos e graxas.

Oliveira (2003) ressalta que a análise de óleos e graxas indica um potencial de risco ambiental, uma vez que muitas substâncias consideradas perigosas podem estar dissolvidas na fração oleosa do resíduo.

De acordo com os critérios para destinação de resíduos da FEEMA – RJ (DZ 1311, 1994), os resíduos industriais oleosos só

Tabela 5 – Resultados do ensaio de determinação de óleos e graxas e redução do TOG

Corpo de Prova	Porcentagem de Borra (%)	Tempo de cura (dias)	TOG (%)	Redução (%)*
1	10	14	5,5	87,14
2	10	14	4,64	89,15
3	10	28	4,14	90,32
4	10	28	6,32	85,22
5	20	14	13,14	69,28
6	20	14	15,73	63,23
7	20	28	6,30	85,27
8	20	28	6,58	84,61

Legenda: *: Redução em relação à concentração do valor da borra oleosa no estado bruto

Tabela 6 - Análise de Variância (ANOVA) para TOG

Fontes de Variação	g.l	Soma Quadrática (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM _{aj})	p-valor *
Efeito Principal	2	86,6	43,3	0,004
A - Fator <i>perc</i> (%)	1	55,88	55,88	0,004
B - Fator <i>tempo</i> (t)	1	30,72	30,72	0,011
AB - Interação <i>perc</i> x <i>tempo</i>	1	33,28	33,28	0,01
Residual	4	6,14	1,54	-
Puro Erro	4	6,14	1,54	-
Total	7	126,02	-	-
R ²	95,13		82,89	

LEGENDA: g.l: Grau de liberdade; t: Fator tempo; perc(%): Fator Percentagem; R²: Coeficiente de Determinação; SQ: Soma de Quadrado; QM_{aj}: Quadrado Médio ajustado; Valor p* ≤ 0,05 (significativo); Valor p** > 0,05 (Não significativo).

poderão ser dispostos em aterros sanitários se a concentração de óleo presente for de até 10% (isto é, menor ou igual a 10%). Resíduos oleosos com percentual de óleo superior a 10% deverão ter o mesmo tratamento dado aos resíduos industriais perigosos (classe I), ou quando couber, aos resíduos não inertes (classe II).

Nas amostras em estudo, verificou-se que apenas a amostra tratada com 20% de borra oleosa e tempo de cura de 14 dias, que embora tenha apresentado uma redução de mais de 50% do teor de óleos e graxas, apresentou teor de óleos e graxas acima do limite máximo permissível estabelecido

pela FEEMA – RJ.

Bandeira, em seus estudos, para uma borra com concentração de óleos e graxas de 68,38%, observou os seguintes valores de TOG, após estabilização por solidificação: 14,38 e 9,13 para 10 e 20% de borra, respectivamente, e temperatura de cura de 0 °C. A diferença entre os valores encontrados por Bandeira e os valores do presente trabalho, podem ser atribuídas, mais uma vez, a temperatura de cura e ao tipo de borra oleosa utilizada.

A Tabela 6 apresenta que os fatores percentagem de borra, tempo de cura e interação foram significativos ao nível de 95% de

probabilidade, pois, os valores p foram todos menores que 0,05. É válido afirmar que percentagem, tempo e interação influenciam na concentração de óleos e graxas.

A Figura 4 confirma o resultado da ANOVA apresentada na tabela anterior, pois, apresenta o gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do teor de óleos e graxas ao nível de 95% de probabilidade. Observa-se que os fatores percentagem (A), tempo (B) e interação (AB) são interceptados pela linha dos efeitos padronizados.

O modelo obtido está apresentado na Equação 9. O modelo consegue explicar 82,89% de um máximo de 95,13%.

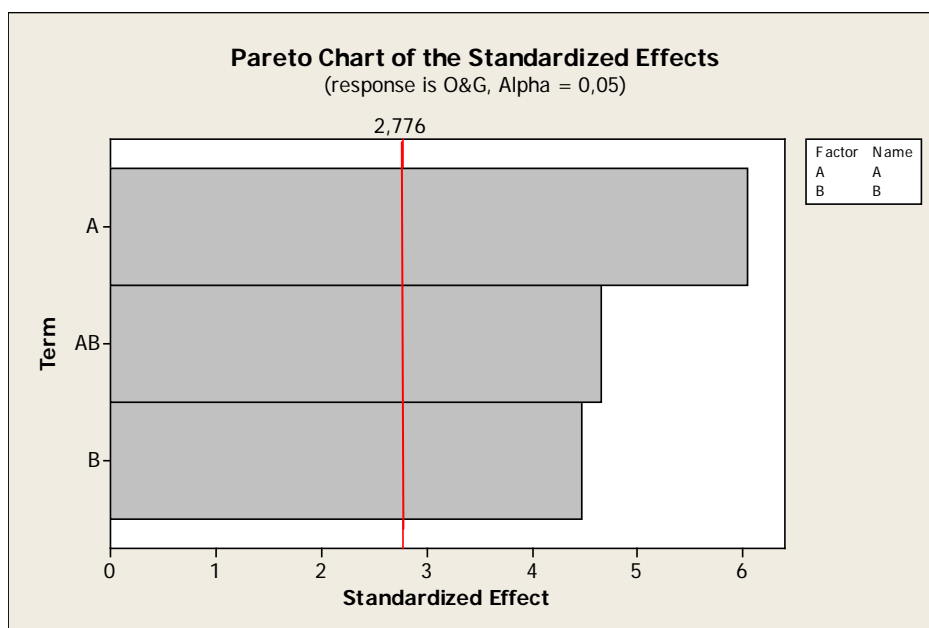


Figura 4 – Gráfico de Pareto para o TOG

$$\text{TOG} = 7,79 + 2,64 \text{ perc} - 1,96 \text{ tempo} - 2,04 \text{ perc} \times \text{tempo} \quad (9)$$

Substituindo na Equação 9 os níveis dos fatores por (-1) e (+1), o maior valor estimado para o teor de óleos e graxas, está acima do limite máximo permitido (10%) e que o mesmo ocorre quando foi usado maior percentual de borra oleosa (20%) e um menor tempo de cura (14). O valor estimado para estas condições (20% e 14 dias) foi igual a 14,43% para o TOG.

Já o menor valor estimado do TOG (5,04%), que é o ideal, ocorre quando há menos resíduo (10%) e menor tempo de cura (14 dias).

Constante de Decaimento (k)

Na Tabela 7, estão apresentados os valores da constante de decaimento do contaminante para cada tratamento realizado.

A constante de decaimento foi avaliada de 02 formas.

1 - Fixando o tempo e variando a percentagem de borra oleosa de petróleo:

Com base nos resultados apresentados, percebe-se que para o tratamento com 14 dias de cura o valor de k é maior para o tratamento com 10% de borra oleosa ($k = 0,1526 \text{ dias}^{-1}$) quando comparada com 20% ($k = 0,078 \text{ dia}^{-1}$), ou seja, a velocidade de decaimento da borra oleosa é maior quando sua concentração no material é menor. O mesmo ocorre para os tratamentos com 28 dias. Quando a concentração de resíduo é menor (10%), o valor de k é maior ($0,0759 \text{ dias}^{-1}$).

2 - Fixando o percentual de borra oleosa de petróleo e variando o tempo:

Quando se utilizou 10% de borra oleosa, a constante de decaimento é maior ($0,1526 \text{ dia}^{-1}$) para o menor tempo (14 dias). Da

Tabela 7 – Constante de decaimento da borra oleosa de petróleo

Tratamentos	$k (\text{dia}^{-1})$
T1 10%RS e 28dias	0,0759
T2 10%RS e 14dias	0,1526
T3 20%RS e 28dias	0,0676
T4 20%RS e 14dias	0,0780

mesma forma ocorre para 20%. O valor de k é maior ($0,078 \text{ dia}^{-1}$) para 14 dias, quando comparado com 28 dias ($0,067 \text{ dia}^{-1}$).

Avaliando os 4 tratamentos, de modo geral, percebe-se que a maior constante de decaimento é pra o tratamento 2 (10% de borra e 14 dias de cura), ou seja, nessas condições a redução do contaminante ocorrerá mais rapidamente.

CONCLUSÕES

Em todos os tratamentos realizados a resistência à compressão foi maior que 1MPa e pela análise estatística observou-se que o fator tempo de cura, porcentagem de resíduo e interação influenciam na resistência à compressão.

Todos os tratamentos, também foram aprovados no ensaio de capacidade de absorção de água, onde todos os materiais reterão menos que 40% de água em seus poros. A análise estatística, também mostrou que o tempo de cura e a porcentagem de resíduo exercem influência nesse resultado.

Para todos os tratamentos houve uma redução significativa, mais de 60%, no teor de óleos e graxas em relação à borra bruta. Com relação ao limite máximo permitido (10%), apenas o tratamento com 20% de borra e 14 dias de cura ficou acima deste valor. E pela ANOVA percebe-se que os fatores tempo de cura, porcentagem de resíduo e interação influenciam no teor de óleos e graxas.

Pode-se considerar que o melhor tratamento foi o que utilizou 20% de borra oleosa de petróleo e tempo de cura de 28 dias, pois além

dos corpos de prova ter sido aprovado em todos os ensaios, a quantidade de aglomerante usada foi menor.

A constante de velocidade de decaimento de óleos e graxas é influenciada pela quantidade de borra oleosa. Com o mesmo percentual de borra oleosa e variando o tempo, obteve-se maior velocidade de decaimento quando o tempo é menor. Por outro lado, com mesmo tempo e variando o percentual de borra oleosa, a velocidade de decaimento da borra oleosa é maior quando a concentração é menor de borra oleosa.

Logo, a estabilização por solidificação, utilizando como aglomerante o cimento Portland, mostrou-se uma técnica viável para o tratamento da borra oleosa de petróleo. Pois, a borra oleosa é convertida de um resíduo perigoso para um resíduo não perigoso e ao aplicar a técnica da e/s observou-se que o contaminante ficou realmente aprisionado dentro matriz sólida, evitando a sua lixiviação para o meio ambiente e consequentemente a contaminação.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Rio de Janeiro, Inss 1983–5884, 2010.

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

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

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

BANDEIRA, A. A. S.; **Atenuação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo e Óleo Presentes em Borra de Petróleo Usando Aglomerantes à Base de Cimento e Argila Organofílica**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande–PB, 2010.

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

CHEN, Q.Y., Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. **Waste Management** 29, 390–403. 2009.

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

CONAWAY, L.M., 1999. Method For Processing Oil Refining Waste, **United States Patent**, No. 5928522.

CONNER, J.R.; HOFFNER, S. L.; A critical review of stabilisation/solidification technology, **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.** 28 (1998) 397–462.

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

FITCH, J.R.; CHEESEMAN, C.R. Characterization of environmentally exposed cement based stabilized/solidified industrial waste. **Journal of Hazardous Materials A**, v. 101, n. 3, p. 239-255, Aug. 2003.

KRIIPSALU, M., MARQUES, M., MAASTIK, A., 2008. Characterization of oily sludge from a waste water treatment plant flocculation–flotation unit in a petroleum refinery. And its treatment implications. **J. Mater. Cycles Waste Manag.** 10, 79–86.

LEONARD, S. A.; STEGEMANN, J. A.; Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. **Journal of Hazardous Materials**, 174 (2010) 484–491.

MAIT, K., MARCIA, M., ALEKSANDER, M.. Characterization of oily sludge from a waste water treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. **J. Mater. Cycles Waste Manage.** 10, 79–86, 2008.

MINITAB. **Minitab Statistical Software**. Version 16.0. State College, Minitab Ins., 2006.

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

OLLIVIER, B., MAGOT, M., 2005, **Petroleum Microbiology**. Washington D.C., USA, ASM Press.

PAUDYN K.; RUTTER A.; ROWE R. K.; POLAND J. S.; Remediation of

hydrocarbon contaminated soils in the Canadian Arctic by landfarming. **Cold Regions Science and Technology** 53 (2008) 102–114.

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

STANDART METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 18aed., Washington, APHA – AWWA – WPCF, 1193p, 1992.

STEGEMANN, J.A; BUTCHER, E.J; IRABIEN, A; JONHSTON, P; MIGUEL, R; OUKI, S.K; POLETTINI, A; SASSAROLI, G. **Neural Network Analysis for Prediction of Interactions in Cement**. 2001.

SUZUKI, K.; ONO, Y. Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant. **Chemosphere** 71.922–932. 2008.

TRUSELL, S.; SPENCE, R. D.; A review of solidification/stabilization interferences, **Waste Manage.** 14 (1994) 507–519.

Recebido em: nov/2012
Aprovado em: mar/2014