



### III-056 - AVALIAÇÃO DOS CRITÉRIOS DE INTEGRIDADE E DURABILIDADE NO TRATAMENTO DE RESÍDUO OLEOSO USANDO A ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO

#### **Adna de Alcântara e Souza Bandeira<sup>(1)</sup>**

Graduada em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Integra a equipe de pesquisadores do LABGER (Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos).

#### **André Luis Figueira de Brito**

Químico pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Meio Ambiente e Desenvolvimento pela UFPB. Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Professor do Programa de Pós Graduação da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e coordenador do LABGER.

#### **Vanessa Herculano de Araújo**

Graduada em Licenciatura em Biologia pela Universidade Vale do Acaraú - PB.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Aprígio Veloso, 882 - Bloco CX - LABGER - Bodocongó – Campina Grande - PB - CEP: 58109-970 - Brasil - Tel: +55 (83) 2101-1394 - e-mail: [adnasouzabandeira@gmail.com](mailto:adnasouzabandeira@gmail.com)

#### **RESUMO**

A indústria petrolífera tem se desenvolvido muito rapidamente nos últimos anos devido aos avanços na descoberta e perfuração de poços cada vez mais profundos. Os resíduos são classificados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas como perigosos (Classe I). A Estabilização por Solidificação tem se mostrado uma tecnologia eficiente e bastante utilizada para atenuar e tratar resíduos perigosos além realizar o pré-tratamento dos resíduos antes da disposição em aterro sanitário industrial. O objetivo principal desse trabalho foi avaliar a integridade e durabilidade de borra de Petróleo em matrizes de cimento Portland e argila organofílica usando o tratamento da Estabilização por Solidificação (E/S) e identificando a influência dos fatores Temperatura de cura e Percentagem de Resíduo (borra de petróleo). Quatro etapas foram realizadas: o planejamento experimental, a confecção dos corpos de prova, a realização dos ensaios de integridade e durabilidade e a análise estatística. Na primeira, foi realizado o planejamento experimental fatorial  $2^2$  com três pontos centrais. Os fatores adotados foram percentual de borra (10, 15 e 20%) e temperatura de cura (0, 20 e 40°C). Na segunda etapa, foi feita a confecção dos corpos de prova, utilizando uma mistura de cimento Portland simples e argila organofílica como aglomerantes. Na terceira etapa, foram realizados os ensaios de integridade e durabilidade e posterior avaliação dos materiais submetidos à estabilização por solidificação (E/S). E por fim, a análise estatística, tendo como ferramenta o Minitab 15.0 para a análise de variância (ANOVA). Para avaliar os materiais E/S será utilizado o Protocolo de Avaliação de Materiais E/S proposto por Brito (2009). O Protocolo apresenta-se como uma ferramenta para avaliar a integridade/durabilidade e imobilização dos contaminantes, além de mostrar as rotas de disposição dos resíduos tratados por E/S. Com esse trabalho, foi possível verificar que a capacidade de absorção de água nos corpos de prova influencia na sua resistência à compressão, que a temperatura influencia no processo e que a tecnologia da E/S se mostra eficaz e economicamente viável para tratar resíduos sólidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Estabilização, solidificação, resíduo oleoso.

#### **INTRODUÇÃO**

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



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

Os resíduos gerados durante as operações de refino variam muito na sua composição e toxicidade. Suas características dependem do processo produtivo que o gera, assim como do tipo de petróleo processado e dos derivados produzidos.

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

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

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

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

Outro ponto relevante na pesquisa refere-se ao uso de argila organofílica adicionada ao cimento, formando um aglomerante de menor custo ao tratamento, visto que o resíduo em estudo é um contaminante orgânico e segundo Neder (1998), tem maior afinidade com argilas organofílicas. Vale salientar que neste trabalho será realizada a avaliação dos materiais tratados após a estabilização por solidificação e não os mecanismos de interação química entre a borra oleosa de petróleo e os aglomerantes (mistura: cimento Portland simples e argila organofílica).

## **METODOLOGIA**

A pesquisa foi realizada segundo as seguintes etapas:

Na primeira etapa foi realizado o planejamento experimental. Foi utilizado o fatorial  $2^2$  com três pontos centrais. Os fatores adotados foram percentual de borra (10, 15 e 20%) e temperatura de cura (0, 20 e 40°C). No planejamento fatorial com adição de ponto central, o objetivo é identificar a curvatura. Se houver curvatura, deverá ser usado o modelo quadrático, caso contrário, os dados ajustam-se ao modelo linear.

Na segunda etapa foram confeccionados os corpos de prova, utilizando diferentes porcentagens de borra e temperaturas de cura já citadas acima. Foi utilizada uma mistura de Cimento Portland Simples (70%) e argila organofílica Brasgel (30%) como aglomerante, totalizando sete tratamentos. Os corpos de provas foram preparados seguindo as etapas propostas pela Norma Brasileira da ABNT (NBR 7215, 1996) e utilizando o Protocolo de avaliação de materiais estabilizados/solidificados (BRITO, 2007):

- Inicialmente os aglomerantes são pesados separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01 g; Em seguida a borra oleosa de petróleo (contaminante) é, também, pesada em uma balança analítica com precisão de 0,01 g;

- O aglomerante e contaminante são colocados em uma cuba e misturados com velocidade baixa por dois minutos, registrando a hora em que o aglomerante foi posto em contato com a água de mistura. A partir do contato entre os aglomerantes com água inicia-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de provas;
- Em seguida o contaminante e aglomerante são homogeneizados em presença de água de forma que se obtenha uma massa homogênea; Os corpos de provas são colocados no interior dos moldes cilíndricos e devem ser bem compactados para evitar a formação de vazios no interior dos moldes; Em seguida eles ficam em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta e posterior desmolde. Placas de vidros retangulares de 70 mm por 100 mm de aresta e de no mínimo 5 mm de espessura são colocadas para evitar perda de água por evaporação.
- Após o desmolde, o corpo-de-prova é deixado por um período de 14 dias de preparação da amostra.

Para ser considerado aprovado no critério de integridade e durabilidade, o material deverá ser aprovado nos três ensaios: Resistência à Compressão (RC), Umidificação e Secagem (U/S) e Capacidade de Absorção de Água (CAA).

A Tabela 1 mostra o limite máximo permissível para cada ensaio, a classificação do material avaliado e suas possíveis destinações:

**Tabela 1: Critérios de integridade/durabilidade e limites máximos permissíveis**

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

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

Fonte: BRITO (2007)

Assim, a terceira etapa se constitui na realização dos ensaios propostos e a avaliação dos materiais submetidos à E/S.

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

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

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

Na quarta etapa foi realizada a análise estatística.

## RESULTADOS OBTIDOS

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de RC, CAA e U/S. Comparando com o limite máximo permitido (Tabela 1), podemos classificar o material E/S segundo a mesma tabela.

**Tabela 2: Resultados dos ensaios de RC, CAA e U/S**

Tratamento	%Borra	Temperatura Cura (°C)	RC (MPa)	CAA (%)	U/S (%)
T01	10	0	5,02	38,39	14,90
T02	20	0	3,71	47,50	21,71
T03	10	40	9,93	32,20	10,22
T04	20	40	9,27	34,37	8,04
T05	15	20	4,26	39,13	14,32
T06	15	20	5,12	37,80	12,26
T07	15	20	4,26	32,79	12,98

Todos os tratamentos foram aprovados no ensaio de RC, uma vez que os resultados ficaram acima do limite máximo permitido (1MPa). No entanto, observa-se que os corpos de prova dos tratamentos T03 e T04, submetidos a uma temperatura de cura de 40°C, resistiram a uma carga maior de ruptura. Isso significa que a temperatura influencia na RC, pois quando maior a temperatura a qual os corpos de prova são submetidos, maior foi a RC.

Com relação ao ensaio de CAA, o tratamento 2, que apresentou a menor resistência (3,71 MPa) apresenta na sequência um percentual maior de CAA (47,50%). Conforme a Tabela 1, o limite permitido é menor ou igual a 40%. Observa-se, portanto, que o aumento da CAA diminui a RC. Segundo Brito (2007), isso ocorre particularmente com materiais E/S à base de cimento, hidróxido de cálcio, bentonitas e argilas organofílicas. Assim, o tratamento T02 está reprovado no ensaio de CAA.

No ensaio de U/S, apenas o tratamento T02 apresentou perda acima de 15% da massa inicial e, por isso, foi reprovado. Os demais tratamentos foram aprovados por estar dentro do limite máximo permitido, inferior a 15%.

Os tratamentos T01, T03, T04, T05, T06 e T07 são classificados como solidificados, pois foram aprovados nos ensaios de integridade e durabilidade.

- **Resistência à Compressão**

A Tabela 3 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de RC, usada para determinar ao nível de 5% de significância se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

**Tabela 3 - Análise de variância (ANOVA) para RC**

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

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,017 que é menor ou igual do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si.

Segundo a Tabela 3, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 72,48%, o que significa dizer que 72,48% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 98,74%. Os 26,26% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso, à aleatoriedade do experimento. Sendo o valor de P, para a interação entre os fatores, maior que 0,05 (0,580), a interação entre os fatores não influencia na variável resposta. Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de P é menor que 0,05. Então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

A figura 1 mostra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, em que apenas o fator Temperatura foi significativa.

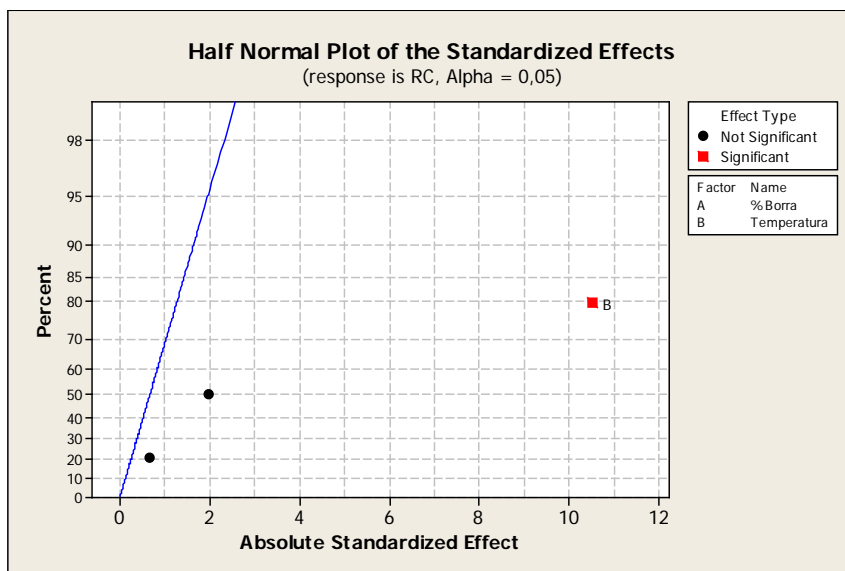


Figura 1: Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para RC

- **Capacidade de Absorção de água**

A porcentagem de água absorvida pelo corpo de prova influencia na lixiviação. Quanto maior a absorção de água, menor a resistência à compressão e, conseqüentemente, maior a lixiviação (BRITO, 2007). A Tabela 4 apresenta a ANOVA para a CAA.

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para CAA

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

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

Segundo a Tabela 4, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 76,48%, o que significa dizer que 76,48% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 86,33%. Os 9,85% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos à aleatoriedade do experimento.

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

- **Umidificação e Secagem**

A Tabela 5 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de U/S.

**Tabela 5 - Análise de variância (ANOVA) para U/S**

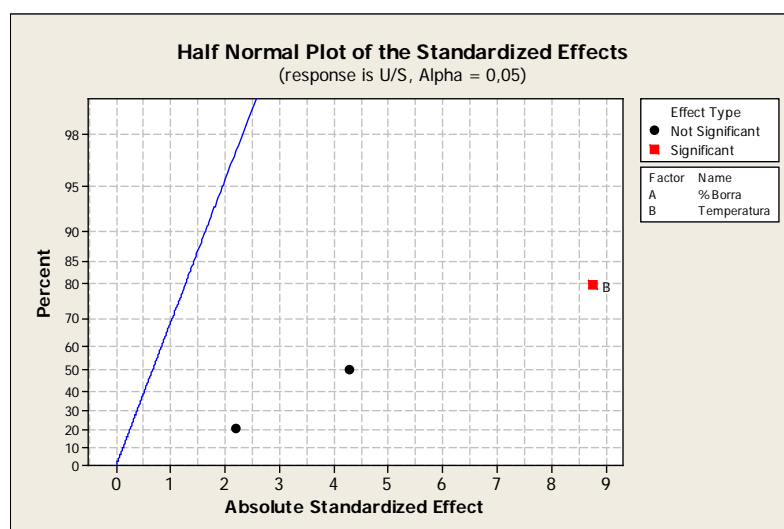
Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	89,540	44,7699	0,024
Interação AB	1	20,205	20,2050	0,051
Curvatura	1	0,483	0,4831	0,575
Erro residual	2	2,186	1,0929	
Total	6	112,414		
$R^2=79,65\%$	$R^2_{max}=98,05\%$	$R=0,89$		

A ANOVA apresentou o valor de P igual a 0,024 que é menor ou igual do que o nível de significância adotado (0,05). Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas ( $H_0$ ).

Segundo a Tabela 5, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 79,65%, o que significa dizer que 79,65% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 98,05%. Os 18,4% restantes não podem ser explicados pelo modelo.

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

A Figura 2 mostra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, em que o fator temperatura foi significativo.



**Figura 2: Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para U/S**



## CONCLUSÕES

A Resistência à Compressão aumentou com o aumento de Temperatura. A Capacidade de Absorção de água diminuiu com o aumento de Temperatura. A Umidificação e Secagem diminuiu com o aumento de Temperatura.

Os critérios de integridade e durabilidade foram influenciados pelos fatores adotados (temperatura e percentagem de borra). O fator temperatura influenciou na integridade/durabilidade (resistência à compressão, capacidade de absorção de água e umidificação e secagem). A redução da resistência à compressão também foi provocada devido ao aumento da percentagem de borra.

## RECOMENDAÇÃO

Para avaliar a estabilização de contaminantes e decidir por uma rota de destinação, Brito (2007) propõe que, além dos ensaios de integridade e durabilidade, os corpos de prova sejam submetidos a ensaios de imobilização dos contaminantes: lixiviação e solubilização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 7.215: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 8p, 1996.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 9.778: Argamassa e concreto endurecido . Determinação da absorção de água por imersão, 1987, Rio de Janeiro, 5p, 1987b.
3. BRITO, A. L. F. Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos. Florianópolis, SC. UFSC, 2007.
4. BRITO, A. L. F. & SOARES, S.R. Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. Revista Engenharia Sanitária Ambiental/ 2009.
5. DYER, J.C.; MIGNONE, N. A. Handbook of Industrial Residues. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1983. (Environmental Engineering Series).
6. MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 15, 2006.
7. NEDER, L.DE T. C. Tratamento de resíduos industriais perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexos argilominerais – CAMs. 1998. Tese (Doutorado em Saúde Pública) Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.
8. SHI, C.; SPENCE, R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology-2004*, v. 34, n. 4, p.391-417.