

### **III-141 - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE RETENÇÃO DE CONTAMINANTES EM MATERIAL ESTABILIZADO E SOLIDIFICADO USANDO COMO INDICATIVO O TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS**

**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).

**Andre Luiz 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) e Professor da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Coordena o LABGER.

**Maria Janaina de Oliveira**

Graduada em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), atuando na linha de pesquisa Recursos Regionais e Meio Ambiente, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Endereço** <sup>(1)</sup>: Rua Aprígio Veloso, 882 – LABGER – Bloco CX - Bodocongó – Campina Grande - PB - CEP: 58109-900- Brasil - Tel: (83) 9680-7943 - e-mail: [adnabandeira@yahoo.com.br](mailto:adnabandeira@yahoo.com.br)

#### **RESUMO**

Este 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 de eficiência de retenção de elementos orgânicos oleosos, tendo como parâmetro o teor de óleos e graxas. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos – LABGER, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UAEQ, localizada na Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, no Centro de Ciências e Tecnologia - CCT, da cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil. A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas: planejamento experimental, preparação dos corpos de prova, realização da análise de Óleos e Graxas (OeG) a partir do extrato lixiviado e avaliação de eficiência do processo. Observou-se uma diminuição significativa na lixiviação de Óleos e Graxas após a E/S, acima de 70%, comparando-se com a borra bruta, sem tratamento (382,40 mg.Kg<sup>-1</sup>). A tecnologia da E/S se mostrou eficaz e economicamente viável para tratar resíduos orgânicos oleosos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Óleos e graxas, Estabilização, Solidificação, Eficiência de Retenção.

#### **INTRODUÇÃO**

A gestão dos resíduos sólidos e líquidos tem sido, ao longo do tempo, um importante desafio para as empresas e uma problemática que tem exigido uma atenção particular também por parte do poder público, porque se sabe que há muito resíduo sem tratamento ou disposto inadequadamente. Não há inventário preciso da quantidade de resíduo sólido industrial, mas estima-se que, de 2,9 milhões de toneladas geradas anualmente no Brasil, apenas 600 mil são tratadas ou dispostas adequadamente, ou seja, há um imenso passivo a ser tratado (ABETRE, 2009).

A indústria petrolífera no Brasil tem se desenvolvido muito rapidamente nos últimos anos e a preocupação com a geração de resíduos tóxicos deixados por essas indústrias é relativamente recente. Segundo Berger (2005), contaminações de solo com hidrocarboneto total de petróleo tornaram-se um problema mundial desde a metade dos anos 80.

A forma inadequada ou as técnicas atuais de disposição tem causado aumento do passivo ambiental nas empresas, prejudicando o desempenho ambiental em termos de certificação e custos de tratamento.

O presente trabalho procura avançar na resolução do problema de disposição de borra de petróleo visando atenuar o óleo presente usando a Estabilização por Solidificação.

O resíduo utilizado nesse trabalho é um resíduo oleoso de fundo de tanque, recolhido nos separadores API (*American Petroleum Institute*) da Petrobrás, proveniente dos campos de Furado e Pilar, campos petrolíferos pertencentes à Bacia Sergipe-Alagoas. A borra foi adquirida junto a Empresa CINAL – Companhia Alagoas Industrial.

Esses resíduos são gerados em grandes quantidades pela indústria petrolífera na estocagem do petróleo e apresenta altas concentrações de óleos e graxas tornando-o potencialmente nocivo ao meio ambiente, devido ao risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

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

Neste trabalho, foi utilizado como aglomerante uma mistura de cimento Portland e argila organofílica para tratar a borra oleosa.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A pesquisa compreendeu atividades assim distribuídas: planejamento experimental, preparação dos corpos de prova, realização da análise de Óleos e Graxas (OeG) a partir do extrato lixiviado e avaliação de eficiência do processo.

### **a. Planejamento Experimental**

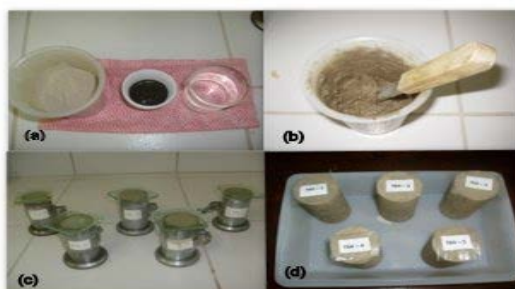
Foi adotado o planejamento experimental fatorial  $2^k$  com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). Os fatores adotados foram: A – Porcentagem de borra oleosa e B – Temperatura de cura. Para o fator A, porcentagem de resíduo, foram usados os níveis 10 e 20. Para o fator B, temperatura de cura, foram usados níveis 0 e 40°C. O ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores. Portanto, para o fator porcentagem de borra oleosa, o ponto central adotado foi 15%. Para o fator temperatura de cura, o ponto central usado foi 20°C.

### **b. Preparação dos corpos de provas**

Os corpos de provas foram preparados seguindo as etapas propostas pela ABNT (1996) - NBR 7215 e utilizando o Protocolo de avaliação de materiais E/S (BRITO, 2007), conforme mostra a Figura 1:

- 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 deve ser bem compactada 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 desmoldar. 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;

- O tempo de preparação da amostra está relacionado com o tempo compreendido entre a adição dos aglomerantes e contaminantes e a realização dos ensaios.



**Figura 1: Confecção dos corpos de prova**

### c. Determinação de Óleos e Graxas a partir do Extrato Lixiviado

Utilizou-se o procedimento do Método A (gravimétrico) aplicado a águas naturais de abastecimento, de rios e de represas, (CETESB L5.142):

- Ajustar o pH da amostra para  $\text{pH} < 2$  dentro do próprio frasco de coleta;
- Transferir 1 litro de amostra para o funil de separação;
- Lavar o frasco de coleta com 15 ml de hexano, e acrescentar esta porção ao funil;
- Adicionar mais 25 ml de hexano ao funil e agitar por 2 minutos (a);
- Esperar que as duas camadas se separem e recolher a porção da amostra numa proveta (b);
- Filtrar a porção que contém o solvente em papel filtro, adaptado em funil raiado, recolhendo o filtrado em balão tarado (precisão  $\pm 0,0001$ ) (c);
- Voltar a porção de amostra para o funil de separação, lavando a proveta com 15 ml de solvente e acrescentar esta porção ao funil (d);
- Repetir os itens a, b, c e d;
- Após lavar o funil de separação com 20 ml de hexano e filtrar esta porção recolhendo-a no balão tarado;
- Lavar o papel filtro duas vezes com porções de 5 ml de solvente, recolhendo estas porções no balão tarado; Destilar e recolher o solvente, para posterior recuperação, até que restem cerca de 10 ml apenas, em banho maria a  $70^\circ\text{C}$ ;
- Desconectar o condensador, deixando evaporar completamente estes 10 ml;
- Esfriar o balão em dessecador por 30 minutos exatamente e pesar (precisão  $\pm 0,0001$ )g;
- Efetuar uma prova em branco, evaporando um volume de solvente (100 ml) em balão tarado.

O cálculo de Óleos e Graxas é dado pela expressão 1:

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

Onde:

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.

A Figura 2 mostra a extração de Óleos e Graxas a partir do extrato lixiviado, utilizando-se o funil de separação.



**Figura 11: Funil de separação para extração de Óleos e Graxas**

## RESULTADOS

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

A Tabela 1 apresenta os valores do teor de óleos e graxas do material tratado, a partir do extrato lixiviado expressos em  $\text{mg.L}^{-1}$ .

**Tabela 1: Resultados do ensaio de Óleos e Graxas (extrato lixiviado)**

Tratamento	Óleos e Graxas ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	LMP <sup>(*)</sup>
<b>T01</b> T=0°C e 10%RS	8,8	20 $\text{mg.L}^{-1}$
<b>T02</b> T=0°C e 20%RS	13,9	20 $\text{mg.L}^{-1}$
<b>T03</b> T=40°C e 10%RS	6,4	20 $\text{mg.L}^{-1}$
<b>T04</b> T= 40°C e 20%RS	13,5	20 $\text{mg.L}^{-1}$
<b>T05</b> T=20°C e 15%RS	10,2	20 $\text{mg.L}^{-1}$
<b>T06</b> T=20°C e 15%RS	12,6	20 $\text{mg.L}^{-1}$
<b>T07</b> T=20°C e 15%RS	11,8	20 $\text{mg.L}^{-1}$

<sup>(\*)</sup> LMP (Limite Máximo Permissível) – Resolução nº 20 CONAMA, 1986.

Os dados da Tabela 1 mostram que, à luz da Resolução do CONAMA, a E/S mostrou-se viável do ponto de vista técnico, como forma de tratamento da borra oleosa, pois, todos os tratamentos mostraram-se abaixo do LMP. Neste sentido, o material deixou de ser perigoso, tornando-se um material não perigoso.

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

A Figura 3 mostra a significância dos fatores em relação à probabilidade normal dos efeitos, em que apenas o fator percentagem de borra foi significante.

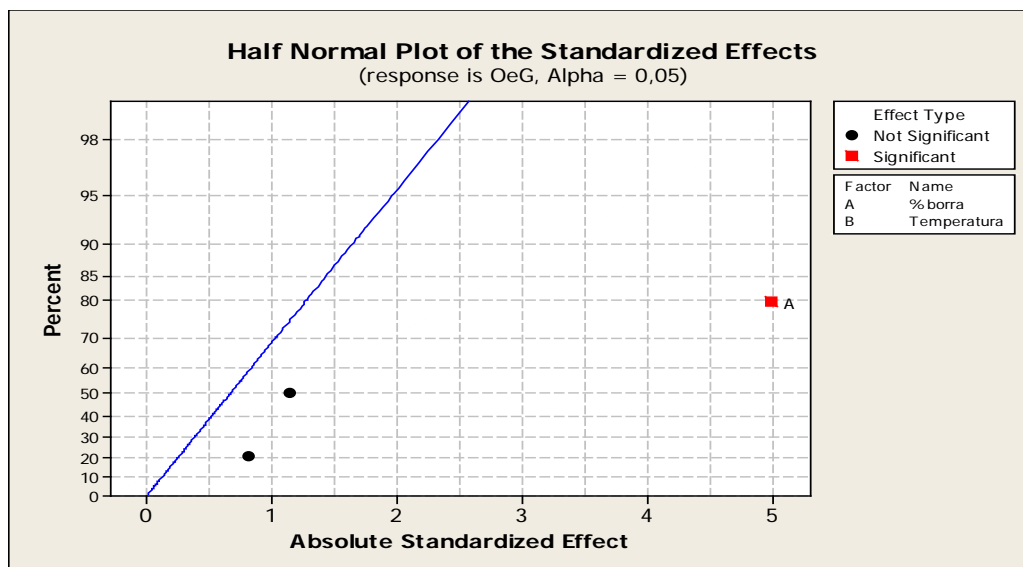


Figura 3: Gráfico de Probabilidade Normal dos Efeitos para OeG

A partir do gráfico de probabilidade pode-se observar que a percentagem de borra influenciou na concentração de OeG ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dos materiais E/S e que o modelo linear em função da percentagem de borra pode estimar a concentração de OeG. A atenuação de OeG pode ter acontecido pelo seguinte motivo: Quando compostos orgânicos são misturados a matriz de cimento (por exemplo fenóis), os mesmos i) afetam a cinética de hidratação do cimento retardando as reações formando um filme que protege a massa de cimento; ii) formam também, o hidróxido de cálcio (RHO et al., 2001); iii) aceleram as reações de modificação do silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino e de estequiometria variável (LANGE et al., 1998; SPENCE e SHI, 2005) e iv) retardam o tempo de cura fazendo com que os compostos orgânicos escapem na forma de vapor para a atmosfera.

### Eficiência de Retenção de OeG

A Tabela 2 mostra a eficiência de retenção de OeG na borra oleosa 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.

Ressalta-se que essa expressão considera as massas do resíduo e do aglomerante, a concentração do resíduo bruto e a concentração do tratamento a ser avaliado. É importante, pois avalia a retenção do contaminante em função das massas e concentrações dos tratamentos. É um indicativo de que houve tratamento e não a diluição do resíduo na massa aglomerante (BRITO, 2007).

Tabela 2: Eficiência de retenção para OeG

Tratamentos	Borra	Aglomerante	OeG( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )		[X] <sub>Eficiência</sub> (%)
	(g)		Borra Bruta	Tratado	
<b>T01</b> <sub>T=0°C e 10%RS</sub>	23,0	230	382,40	70,40	79,75
<b>T02</b> <sub>T=0°C e 20%RS</sub>	46,0	230	382,40	111,20	65,10
<b>T03</b> <sub>T=40°Ce10%RS</sub>	23,0	230	382,40	51,20	85,27
<b>T04</b> <sub>T=40°Ce20%RS</sub>	46,0	230	382,40	108,00	66,11
<b>T05</b> <sub>T=20°Ce15%RS</sub>	34,5	230	382,40	81,60	75,46
<b>T06</b> <sub>T=20°Ce15%RS</sub>	34,5	230	382,40	100,80	69,69
<b>T07</b> <sub>T=20°Ce15%RS</sub>	34,5	230	382,40	94,40	71,61

Observa-se uma diminuição significativa na lixiviação de OeG após a E/S, acima de 70%, comparando-se com a borra bruta, sem tratamento ( $382,40 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ).

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

Os resultados indicam que a percentagem de borra é uma variável muito importante a considerar quando aplica-se a E/S de borra oleosa com mistura de cimento/argila. Se a borra for curada ou estocada durante os meses de inverno ou de verão (temperatura entre 0 e  $40^{\circ}\text{C}$ ), não afetará a lixiviação. O objetivo da E/S no processo de tratamento de resíduos é a redução a mobilidade dos contaminantes (óleo e graxas) formando um sólido granulado com o contaminante na matriz.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

À luz da Resolução do CONAMA, a E/S mostrou-se viável do ponto de vista técnico, como forma de tratamento da borra oleosa, pois, todos os tratamentos mostraram-se abaixo do LMP.

O resíduo oleoso deixou de ser perigoso, tornando-se um material não perigoso, segundo a classificação da ABNT.

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

A análise de óleos e graxas nos extratos lixiviados, teve um papel importante neste estudo e se constituiu o ensaio adequado para a avaliação de eficiência de retenção de elementos orgânicos, dando uma indicação que os materiais empregados foram adequados no tratamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 7.215: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 8p, 1996.
2. ABETRE faz análise do mercado de Resíduos Perigosos. Disponível no site: <http://www.abetre.org.br/noticia>. Acesso em: 07 de julho de 2009.
3. BERGER, T. M. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo-Enfoque na aplicação do processo Terraferm. UFRGS-Programa de Pós-graduação em Ecologia. Porto Alegre, 2005.
4. BRITO, A. L. F. Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos. Tese (Doutorado – Engenharia Ambiental). Florianópolis, SC. UFSC, 2007.
5. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Norma CETESB L5.142 – Determinação de Óleos e Graxas em Águas – Método de Extração por Solvente - Método C.
6. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 20, de junho de 1986.
7. 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.
8. RHO, H; H.A. Arafat, B. Kountz, R.C. Buchanan, N.G. Pinto, P.L. Bishop, Decomposition of hazardous organic materials in the solidification/stabilization process using catalytic-activated carbon, *Waste Manage.* 21 (2001) 343–356.
9. SPENCE, R.D; SHI, C. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. Boca Raton, Florida. Ed. CRC Press. 2005. 378p.