

### III-273 - CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO GERADO PELA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA: BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO

**Joelma Dias<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Campina Grande. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

**Andre Luiz Fiquene de Brito**

Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Professor da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

**Ana Cristina Silva Muniz Nome**

Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina e professora da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

**Alana Carolyne Crispim**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Campina Grande e Mestre em Engenharia Química pela UFCG.

**Adriana Valéria Arruda Guimarães**

Graduada em Química Industrial e Licenciatura em Química pela Universidade Estadual da Paraíba, mestre em Desenvolvimento em Meio Ambiente – Prodepa e Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Departamento de Engenharia Química - Av. Aprígio Veloso, 882, bairro do Bodocongó, Campus Campina Grande - Campina Grande (PB), Brasil – CEP 58109-970. UFCG. Fone-(83) 2101 1394- email: [Joelma\\_dias@ig.com.br](mailto:Joelma_dias@ig.com.br)

#### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e classificar a borra oleosa de petróleo, que é um resíduo oleoso mais abundante gerado pela indústria do petróleo, este resíduo contém compostos que apresentam efeitos altamente tóxicos, mutagênicos e cancerígenos em seres humanos e poluem o meio ambiente. A disposição inadequada de borra oleosa pode contaminar solos e águas subterrâneas. No meio científico, há uma busca contínua para o tratamento deste resíduo, com isso, a caracterização e classificação da mesma, é o primeiro passo para a escolha do método a ser adotado para o seu tratamento. A classificação será realizada através da norma ABNT NBR 10004 (2004), e terá como objetivo determinar se este resíduo é perigoso, não inerte e não perigosos ou não perigoso e inerte. Sendo assim, o objetivo desta pesquisa foi caracterizar uma borra oleosa de petróleo, e posteriormente classificá-la em relação à sua toxicidade. As análises utilizadas para caracterizar a borra de petróleo foram: teor de umidade, sólidos totais, sólidos totais fixos, sólidos totais voláteis, pH, carbono orgânico total, óleos e graxas determinado a partir do extrato lixiviado da borra de petróleo e também óleos e graxas em base seca e análise de fluorescência de raios X. O teor de sólidos totais encontrados na BOP indicou que a mesma apresenta elevada massa a ser tratada. A BOP foi classificada como um resíduo perigoso (classe I), por apresentar uma concentração do metal Cromo acima do limite máximo permissível para este metal. Através da análise de fluorescência de raios X, foi observado que o resíduo borra oleosa de petróleo apresenta óxido de cromo, óxido na forma óxido de cálcio (CaO), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Ao final desta pesquisa pode-se concluir que a borra oleosa é um resíduo perigo que necessita de um tratamento antes de ser disposto no ambiente e a mesma apresenta uma quantidade significativa de sólidos totais, mostrando que este resíduo apresenta uma elevada massa a ser tratada e a caracterização físico-química e classificação deste resíduo é importante para orientar qual a melhor tecnologia de tratamento a ser aplicada a mesma.

**PALAVRAS-CHAVE:** Caracterização, Resíduo Perigoso, Borra de petróleo.

#### INTRODUÇÃO

A borra oleosa é um resíduo oleoso mais abundante gerado pela indústria do petróleo, apresentando aspecto pastoso, semissólido, 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 EUA (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 distintos 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).

A borra oleosa de petróleo além de apresentar hidrocarbonetos e metais pesados, apresenta nitrogênio. O nitrogênio causa sérias mudanças climáticas, uma vez que o nitrogênio em excesso aumenta a atividade biológica marinha e a absorção de dióxido de carbono, o que leva à produção de mais óxido nítrico, considerado mais prejudicial ao aquecimento global do que o metano ou o próprio dióxido de carbono. O nitrogênio também é responsável pela formação de diversos óxidos:  $N_2O$ ,  $NO$  e  $NO_2$ , que são compostos de alta irritabilidade para as mucosas além de reagirem com o ozônio da atmosfera ( $O_3$ ) (BIZZO, 2003).

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 ao redor do mundo. Durante os últimos anos, uma variedade de métodos de tratamento de borra oleosa tem sido desenvolvida, como landfarming, incineração, estabilização/solidificação, extração por solvente, tratamento de ultra-som, pirólise, fotocatalise, tratamento químico e biodegradação (XU et al., 2009; LIU et al., 2009; YAN et al., 2012).

A caracterização tem uma função importante no tratamento de qualquer tipo de resíduo, pois ela é fundamental no contexto de uma gestão.

Segundo a NBR 10.004 (2004a), os resíduos são classificados em função de suas propriedades físico-químicas e por meio da identificação dos contaminantes presentes.

A ABNT NBR 10004 (2004a) classifica os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e a saúde pública, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto – contagiosas para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados. Para a aplicação desta norma, é necessário consultar as Normas Complementares das quais fazem parte a lixiviação, solubilização e amostragem de resíduos. Estes são classificados em:

- Resíduos Classe I ou Perigosos – constituídos por aqueles que, isoladamente ou por mistura, em função de suas características de toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, radioatividade e patogenicidade podem apresentar riscos à saúde ou efeitos adversos ao meio ambiente, se manuseados ou dispostos sem os devidos cuidados.
- Resíduos Classe II A ou Não Inertes e Não perigosos – são aqueles que não se enquadram em nenhuma das outras classes. Podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
- Resíduos Classe II B ou Não Perigosos e Inertes – são aqueles que não se solubilizam ou que não têm nenhum de seus componentes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, quando submetidos a um teste-padrão de solubilização conforme ABNT NBR 10006 – Solubilização de Resíduos (ABNT 2004b).

Os resíduos CLASSE IIA são considerados “não inertes” quando em sua constituição apresentam substâncias que solubilizam-se atingindo níveis acima do valor máximo admitido como seguro para o meio ambiente de acordo com a ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004a). Quando enquadradas como resíduo CLASSE IIA, essas substâncias não são consideradas perigosas, mas apresentam riscos ao meio ambiente como um todo quando em níveis elevados, alterando a potabilidade, por exemplo, das águas que podem vir a contaminar quando dispostos inadequadamente (ABNT, 2004a; RIBEIRO, 2010).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar uma borra oleosa de petróleo, e posteriormente classificá-la em relação à sua toxicidade.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo borra oleosa de petróleo (BOP) utilizada neste trabalho foi coletada do fundo de tanque de armazenamento de refinaria de petróleo. A mesma foi adquirida junto a Empresa CINAL – Companhia Alagoas Industrial. A Imagem 1 apresenta a borra oleosa de petróleo usada na presente pesquisa.



**Figura 1: Borra Oleosa de Petróleo**

A caracterização deste resíduo foi realizada através da determinação do teor de umidade, sólidos e suas frações e pH. O teor de umidade, os sólidos totais e suas frações foram determinados de acordo com os métodos preconizados por APHA (2005).

Utilizou-se para realizar o teste de umidade o método gravimétrico com a secagem à estufa. O resultado foi obtido a partir da equação 1:

$$\% \text{ Umidade} = \left( \frac{C - A}{C - B} \right) \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

A determinação dos sólidos totais, fixos e voláteis permite verificar o teor de matéria orgânica presente no resíduo, bem como os elementos que não se volatilizam à temperatura de 550°C. A partir da equação 2, foi obtido o teor de sólidos totais em porcentagem, e a partir da equação 3 e 4, os sólidos totais voláteis e fixos, respectivamente.

$$\text{SólidosTotais}(\%) = \left[ \frac{(A - B)}{(C - B)} \right] \times 100 \quad \text{equação (2)}$$

$$\text{SólidosVoláteis}(\%) = \left[ \frac{(A - D)}{(A - B)} \right] \times 100 \quad \text{equação (3)}$$

$$\text{SólidosFixos}(\%) = \left[ \frac{(D - B)}{(A - B)} \right] \times 100 \quad \text{equação (4)}$$

Onde:

A : peso da amostra seca + cápsula

B : peso da cápsula

C : peso da amostra úmida + cápsula

D : peso do resíduo calcinado + cápsula

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 da destilação, obteve-se o óleo e o solvente recuperado. O cálculo da porcentagem de óleos e graxas é dado pela equação 5:

$$\text{ÓleosGraxas(\%)} = \left[ \frac{(A - B) * 100}{C * D} \right] \quad \text{equação (5)}$$

Onde:

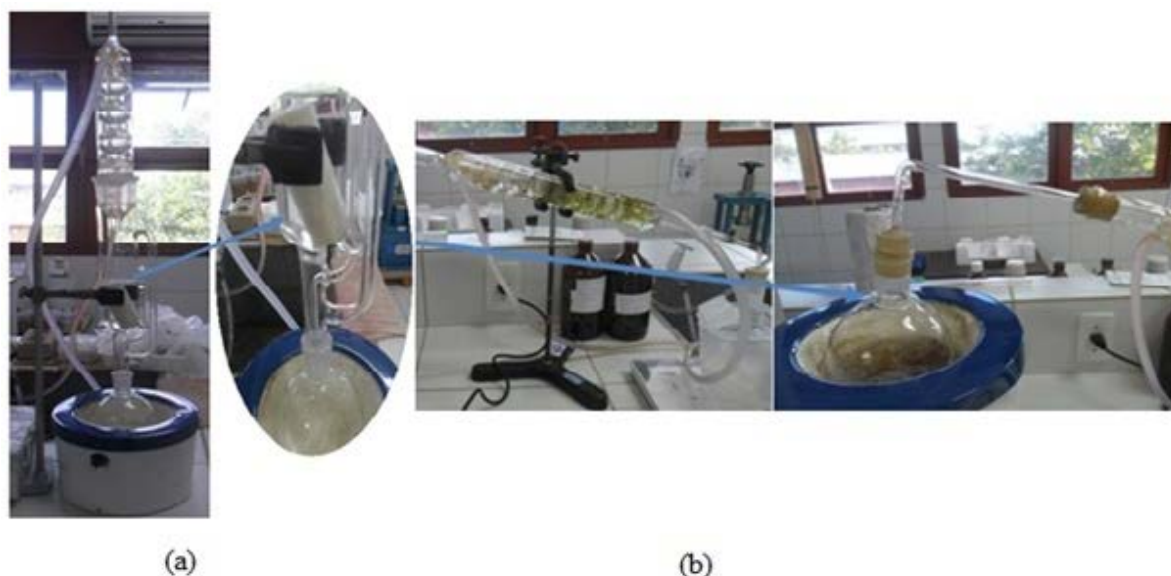
A: peso do balão com resíduos de óleos e graxas, g;

B: peso do balão vazio, g;

C: quantidade de borra em g;

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

A Figura 2 mostra as etapas para determinação do teor de óleos e graxas da borra de petróleo, sendo a primeira etapa a de extração, para isto foi utilizado o aparelho extrator Soxhlet, e a segunda etapa a de separação, onde foi utilizado o processo de destilação.



**Figura 2: Sistema extrator Soxhlet – manta de aquecimento (a) e Sistema destilador – manta de aquecimento (b).**

Para a classificação da borra oleosa de petróleo foi utilizado o ensaio de lixiviação recomendado pela norma ABNT (2004) - NBR 10.005, onde o extrato lixiviado obtido foi utilizado para a determinação da concentração de metais, onde estas concentrações foram determinadas num espectrofotômetro de absorção atômica da marca Shimadzu Modelo AA – 6800.

Os dados obtidos foram comparados com os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Esses requisitos estão fixados no Anexo F da ABNT (2004) - NBR 10.005 - Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação, visando diferenciar o resíduo classificado pela ABNT (2004) - NBR 10.004 como classe I - perigosos e classe II – não perigosos (ABNT, 2004 - NBR 10.005).

A Figura 2 apresenta a vista frontal do aparelho rotativo de frascos que foi utilizado no experimento.



Figura 2: Aparelho Rotativo de Frascos para Lixiviação.

O pH da borra oleosa de petróleo 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.

A análise de fluorescência de raios X foi realizada objetivando caracterizar e determinar a composição elementar da fração inorgânica da borra oleosa de petróleo. A amostra analisada foi peneirada a malha 100 mesh e abertura 150  $\mu$ m. A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu modelo EDX-720.

O Teor de Óleos e Graxas foi determinado a partir do Extrato Lixiviado da borra de petróleo. Foi utilizado o procedimento do Método A (gravimétrico) da CETESB L5.142 aplicado a águas naturais (de abastecimento, de rios e de represas), em que a quantidade de poluentes é aparentemente pequena.

A Imagem 3 mostra o funil de separação e o sistema manta aquecedora – destilador, usados nas etapas de determinação do teor de óleos e graxas.



Figura 3: Funil de separação (a) e sistema manta aquecedora – destilador (b) para extração de óleos e graxas.

## RESULTADOS OBTIDOS

A caracterização do resíduo borra oleosa de petróleo teve por objetivo obter informação referente ao seu aspecto físico-químico. Na Tabela 1 estão apresentados os valores de umidade, dos sólidos e suas frações e pH.



**Tabela 1: Caracterização Físico-Química da Borra Oleosa de Petróleo**

Parâmetros	Dados
Teor de Umidade (TU)	34,75%
Sólidos Totais (ST)	65,25%
Sólidos Totais Fixos* (STF)	66,83%
Sólidos Totais Voláteis* (STV)	33,17%
pH	7,78
Carbono Orgânico Total (COT)**	18,42%
Óleos e Graxas (mg.L <sup>-1</sup> )	46,00
Óleos e Graxas (%)	14,80

\*Relativo aos sólidos totais. \*\*relativo aos sólidos totais voláteis.

O teor de sólidos totais encontrados na BOP foi 65,25%. Este valor indica que a mesma apresenta elevada massa a ser tratada. Do total de sólidos totais presentes na massa da BOP, 66,83% representam material inorgânico e 33,17% material orgânico. Deste total de STV, 18,42% é carbono orgânico existente na amostra. 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% 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. O pH da borra oleosa de petróleo apresentou pH igual a 7,78.

O teor de óleos e graxas na borra de petróleo foi de 14,80%. Segundo a FEEMA – RJ (DZ 1311, 1994) a concentração máxima de óleo presente em resíduos industriais oleosos é de 10% para ser disposto em aterros sanitários, caso contrário, o mesmo deverá receber o mesmo tratamento dado aos resíduos industriais perigosos (classe I). Neste sentido, a borra caracterizada na presente pesquisa, não poderia vir a ser encaminhada para um aterro sanitário, visto que a mesma apresenta um teor de óleos e graxas acima do limite permitido.

Na Tabela 2 encontra-se o teor de metais presentes no extrato lixiviado 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 metais na borra oleosa. Os metais, seus valores quantificados em mg.L<sup>-1</sup>, assim como o limite máximo permissível (LMP) para cada metal encontram-se na tabela 2.

**Tabela 2: Teor de metais presentes no extrato lixiviado da borra oleosa de petróleo.**

Metal	Valor (mg.L <sup>-1</sup> )	Limite Máximo Permissível (mg.L <sup>-1</sup> )
	Borra oleosa de petróleo (BOP)	
Níquel	0,170	2,0 <sup>(2)</sup>
Cádmio	0,031	0,5 <sup>(1)</sup>
Cobre	0,140	1,0 <sup>(2)</sup>
Cromo	8,270	5,0 <sup>(1)</sup>
Zinco	0,790	5,0 <sup>(2)</sup>
Cobalto	0,130	1,0 <sup>(3)</sup>
Chumbo	0,400	1,0 <sup>(1)</sup>

LEGENDA: <sup>(1)</sup>Anexo F da ABNT NBR 10004, 2004: Concentração – Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação; <sup>(2)</sup>RESOLUÇÃO CONAMA N° 430, 2011; <sup>(3)</sup>NT – 202 R.10 – Norma técnica FEEMA: Padrões de lançamento de efluentes líquidos.

Com base na Tabela 2, observa-se que, para o extrato lixiviado da BOP, 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 FEEMA (1986).

O extrato lixiviado da BOP apresentou uma concentração do metal Cromo de  $8,27 \text{ mg.L}^{-1}$ . Segundo a norma ABNT NBR 10004, 2004 o teor máximo no extrato lixiviado do metal Cromo deve ser  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ . Uma vez que a BOP apresentou uma concentração maior que a estabelecida, esta é classificada como resíduo perigoso, pertencendo a classe I e é caracterizada como tóxico.

Na Tabela 3 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 3: Composição química do resíduo borra oleosa de petróleo (% em peso).**

CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	Cl	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	BaO	TiO <sub>2</sub>	ZnO
30.6	21.8	11.8	10.1	6.7	5.8	3.9	2.6	1.46	1.3	1.0	0.6	0.6	0.4

Como visto na Tabela 3, verifica-se que o resíduo borra oleosa de petróleo apresentou 21.8% de óxido de cromo, este resultado também é confirmado pela tabela 2 onde o ensaio de lixiviação mostrou 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 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de silício (SiO<sub>2</sub>). A presença expressiva desses óxidos é, em virtude da borra de petróleo usada neste trabalho, 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 no resíduo.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A borra oleosa foi classificada como resíduo perigo Classe I por apresentar uma concentração do metal Cromo maior que o limite máximo permissível.

Por ter sua classificação como resíduo perigoso, o mesmo necessita de um tratamento, antes do seu descarte no meio ambiente.

A caracterização físico-química da borra oleosa de petróleo mostrou que a mesma apresenta uma quantidade significativa de sólidos totais, mostrando que este resíduo apresenta uma elevada massa a ser tratada.

A caracterização via EDX, foi um indicador da massa de contaminantes e corroboram com o ensaio de lixiviação.

A caracterização físico-química e classificação do resíduo borra oleosa de petróleo é importante para orientar qual a melhor tecnologia de tratamento a ser aplicado a este resíduo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21<sup>st</sup> ed. Washington, DC,: APHA, 2005.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10.004**: resíduos sólidos - classificação. CENWin, Versão Digital. Rio de Janeiro, 2004a.
3. \_\_\_\_\_. **NBR 10.005**: Procedimentos para obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos. CENWin, Versão Digital, 16p, 2004b.
4. BIZZO, W.A. Geração, distribuição e utilização de vapor. Campinas: unicamp, 2003. Cap. 2 (apostila de curso).
5. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.º 430, de 13 de Maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 de Maio de 2011.

6. 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).
7. FEEMA - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE. **NT-202.R-10:** critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. Rio de Janeiro, 1986.
8. 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.
9. J. LIU, X. JIANG, L. ZHOU, X. HAN, Z. Cui, Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1208–1215.
10. LIU, W.; WANG, X.; WU, L.; CHEN, M.; TU, C.; LUO, Y.; CHRISTIE, P. 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.
11. 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.
12. MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F.; RIBEIRO, M.M. SILVA, F.A.N. Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes. **Construction and Building Materials** v.21, p.2007–2011, 2007.
13. PINHEIRO, B.C.A.; HOLANDAN, J.N.F. Obtainment of porcelain floor tiles added with petroleum oily sludge. **Ceramics International** v.39, p.57–63, 2013.
14. RIBEIRO, A. P. Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos. 2010. **Tese** (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo.
15. TAN, K. H. **Soil sampling, preparation, and analysis**. New York: Marcel Dekker, 1996.
16. XU, N., WANG, W., HAN, P., LU, X. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 914–917.
17. YAN, P., LU, M., YANG, Q., ZHANG, H.L., ZHANG, Z.Z., CHEN, R. Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*, *Bioresour. Technol.* 116 (2012) 24–28.