

III-311 – TRATAMENTO DE BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO USANDO A ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS

Adna de Alcântara e Souza Bandeira⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (PPGEQ/UFCG).

André Luiz Figueira de Brito⁽²⁾

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).

Ana Cristina Silva Muniz⁽³⁾

Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Meio Ambiente e Desenvolvimento pela UFPB. Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Professora da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Endereço⁽¹⁾: Rua Norberto Leal, 480 – Alto Branco – Campina Grande - PB - CEP: 58.401-464 - Brasil - Tel: +55 (83) 3063-2981 - e-mail: adnabandeira@yahoo.com.br

RESUMO

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 e/ou disposto inadequadamente. Segundo a ABNT (2004) – NBR 10.004, os resíduos gerados pela indústria petrolífera são classificados como perigosos - Classe I (ABNT NBR 10.004, 2004). 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. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos que pertence à Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande. O objetivo deste estudo é avaliar a integridade e durabilidade de borra de Petróleo em matrizes de cimento Portland e argila organofílica através da Estabilização por Solidificação, identificando a influência dos fatores Temperatura de cura e Percentagem de borra. O trabalho foi dividido em 2 etapas. Na primeira foi realizada a confecção dos corpos de prova, utilizando uma mistura de cimento Portland simples e argila organofílica como aglomerantes. Na segunda etapa, foram realizados os ensaios de integridade e durabilidade e posterior avaliação dos materiais submetidos à estabilização por solidificação (E/S). 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: borra oleosa, petróleo, encapsulamento, resíduos, estabilização por solidificação.

INTRODUÇÃO

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.

Na indústria de petróleo, os tratamentos de resíduos oleosos geralmente utilizados são: incineração, landfarming e E/S (Estabilização por Solidificação). 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. O processo de E/S visa estabilizar e solidificar constituintes tóxicos ou perigosos de resíduos para sua posterior disposição.

O objetivo maior da E/S é a redução da mobilidade dos contaminantes basicamente por duas vias (BRITO, 2007):

- Retenção em uma matriz sólida que restringe fisicamente sua mobilidade;
- Transformação química em uma forma menos solúvel.

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).

Resíduos perigosos são gerados por quase todos os ramos de indústria. No entanto, algumas indústrias requerem atenção especial, em virtude da potencialidade tóxica associada aos resíduos gerados, como é o caso da indústria química e petroquímica.

Devido às características tóxicas da borra de Petróleo e da forma inadequada de disposição e/ou tratamento, será utilizado a E/S pois esta é uma tecnologia que apresenta resultados significativos nos tratamentos de resíduos sólidos industriais.

Pode-se acrescentar ainda que 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.

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 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), podendo influenciar diretamente na lixiviação.

O resíduo utilizado nesse trabalho é um resíduo oleoso de fundo de tanque, recolhida nos separadores API da Petrobrás, proveniente dos campos de Furado e Pilar. 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.

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.

MÉTODOS

Duas etapas foram realizadas, a confecção dos corpos de prova e a realização dos ensaios de integridade e durabilidade:

Na primeira etapa foram confeccionados os corpos de prova, utilizando diferentes porcentagens de borra (10, 15 e 20%) e temperaturas de cura (0, 20 e 40°C). 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, apresentados no Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos, proposto por Brito (2009):

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

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

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 segunda etapa se constitui na realização dos ensaios propostos.

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 $0,25 \pm 0,05 \text{ MPa/s}$. O ensaio de RC foi realizado no Laboratório de Resíduos Sólidos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), conforme Norma ABNT NBR 7215 (ABNT, 1996).

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°C e com uma relação líquido/sólido (L/S) 10:1. Após pesagem das amostras elas devem ser enviadas para estufa a 103°C por 24 horas. Posteriormente as amostras devem ser 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 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).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de RC, CAA e U/S. Comparando com o limite máximo permissível (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 permissível (1MPa), indicando a boa resistência do material. A referência maior que 1MPa foi sugerida por Brito (2007) no “Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos” e é o mesmo valor adotado na Holanda e na França para materiais E/S.

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. O uso da temperatura à 40°C melhorou a RC quando comparado com 0°C. Portanto, os dados mostraram que a temperatura influencia na resistência à compressão dos materiais E/S.

Observa-se ainda que à medida que aumenta o percentual de resíduo de borra, diminui a RC.

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 e ainda poderá ser disposto em aterro sanitário.

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 permissível é menor ou igual a 40%. Observa-se, portanto, que o aumento da CAA diminui a RC. Segundo Brito (2007), a absorção de água é inversamente proporcional à RC, ou seja, quanto maior a capacidade do corpo absorver água, menor será a resistência desse corpo em suportar carga, rompendo-se mais facilmente e, conseqüentemente, aumenta a lixiviação. 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. O ensaio de umidificação/secagem 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 ao longo prazo e a perda de massa após sucessivos períodos de umidificação/secagem. Os demais tratamentos foram aprovados por estar dentro do limite máximo permissível, ou seja, apresentaram percentuais de perda de massa inferiores a 15%, limite baseado no Protocolo da França e no WTC do Canadá (WTC, 1991).

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

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

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.

Para avaliar a estabilização de contaminantes e decidir por uma rota de destinação, se faz necessário 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. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 10.004: Resíduos Sólidos - Classificação. CENWin, Versão Digital, ABNT NBR 10.004, 71p, 2004a.
4. 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.
5. BRITO, A. L. F. Protocolo de Avaliação de Materiais Resultantes da Estabilização por Solidificação de Resíduos. Florianópolis, SC. UFSC, 2007.
6. 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. págs 39 a 48.
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. SPENCE, R.D; SHI,C. Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. Boca Raton, Florida. Ed. CRC Press. 2005. 378p.
9. WASTERWATER TECHNOLOGY CENTER – WTC – EC - EPS – 3/HA/9. Proposed evaluation protocol for cement-based stabilization/solidification wastes. Canada: Environment Canada, 1991.