



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

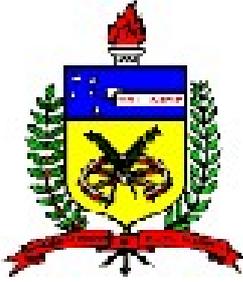
***APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO
PARA RESÍDUOS OLEOSOS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA,
UTILIZANDO SOLO ARGILOSO E BENTONITA***

DÉBORA MACHADO DE OLIVEIRA

*Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
da Universidade Federal de Santa
Catarina para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Ambiental.*

FLORIANÓPOLIS-SC

ABRIL - 2003



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

***APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO
PARA RESÍDUOS OLEOSOS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA,
UTILIZANDO SOLO ARGILOSO E BENTONITA***

DÉBORA MACHADO DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Jr.

Banca Examinadora: Prof. Dr. Paulo Modesto Filho

Banca Examinadora: Dra. Lúcia de Toledo Câmara Neder

Banca Examinadora: Prof. Dr. José Carlos de Oliveira

FLORIANÓPOLIS-SC

ABRIL - 2003

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO PARA RESÍDUOS OLEOSOS DA INDUSTRIA PETROLÍFERA, UTILIZANDO SOLO ARGILOSO E BENTONITA.

Débora Machado de Oliveira

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de **MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL** na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental

Aprovado por:

Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Jr.
(Orientador)

Lúcia Toledo de Câmara Neder, Dra.
(Membro)

Prof. Dr. Paulo Modesto Filho
(Membro)

Prof. Dr. José Carlos de Oliveira
(Membro)

Dr. Armando Borges de Castilhos Jr.
(Coordenador)

FLORIANÓPOLIS, SC

ABRIL - 2003

Dedicatória

*Aos meus queridos sobrinhos:
Bianca, Lucas e Alexandre, cujo
futuro depende de um mundo mais
justo e ambientalmente sustentável.*

Agradecimentos

● Primeiramente a Jeová Deus, por ter me dado forças nos momentos difíceis e sabedoria para realizar este trabalho, à minha família em especial a minha mãe e meus irmãos, que sempre estiveram presentes na minha vida e onde encontro sempre incentivo para continuar minha carreira acadêmica.

● Ao Prof. Dr. Paulo Modesto Filho, com o qual trabalhei durante o período de graduação como bolsista de iniciação científica, e que soube desenvolver em mim o prazer pela pesquisa científica e a busca pelo conhecimento, pelo apoio e amizade sempre presentes.

● Ao Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Jr., pela orientação, pelo incentivo, apoio e principalmente por ter me confiado o desenvolvimento de um projeto na área de tratamento de resíduos industriais, num país onde as pesquisas nesta área são tão escassas.

● À Eng. Elivete do C. C. Prim, pelo companheirismo e pelas valiosas sugestões durante o desenvolvimento experimental do trabalho, pelas longas conversas que contribuíram sobremaneira para a transformação deste projeto em realidade.

● À pesquisadora do CENPES/PETROBRÁS Dra. Lúcia de Toledo Câmara Neder, pela ajuda incondicional prestada nos momentos mais decisivos do desenvolvimento deste trabalho.

● À equipe de pesquisadores do LARESO, cuja amizade, companheirismo e apoio não é possível expressar em poucas palavras, o meu agradecimento especial à Fernanda Cauduro pela ajuda na montagem da célula piloto de aterro e pelos momentos alegres que passamos juntos, à Yoana pelas trocas de informações e materiais sempre valiosos, ao bolsista Eduardo Miotello que trabalhou lado a lado comigo nesta pesquisa, a Maria Cristina pela inestimável ajuda prestada em todos os momentos, e a todos que contribuíram de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho.

● Aos técnicos do LIMA – Laboratório Integrado do Meio Ambiente: Viviane, Nico e Carlos, que contribuíram de forma significativa na execução dos procedimentos experimentais.

● Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de pesquisa concedida durante o período de desenvolvimento deste trabalho;

● À Empresa Momento Engenharia Ambiental Ltda, pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa, e pela cordialidade dos engenheiros, em especial a Enga. Anne Gorigoitia e o Eng. Álvaro Gugelmin;

● À DTSUL/PETROBRÁS - Dutos e Terminais Marítimos de São Francisco do Sul, por permitir a visita às instalações da base operacional em São Francisco do Sul, e pela hospitalidade e atenção demonstrada em especial pelo Eng. Mário Timermann e pela Enga. de Segurança Andréia Dallarmi Rodrigues.

SUMARIO

| | |
|---|-------------|
| SUMARIO | VI |
| ÍNDICE DE ABREVIATURAS | IX |
| ÍNDICE DE TABELAS | X |
| ÍNDICE DE FIGURAS | XI |
| RESUMO | XIII |
| ABSTRACT | XIV |
| 1 APRESENTAÇÃO | 1 |
| 1.1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.2 OBJETIVO GERAL | 4 |
| 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS | 6 |
| 2.1.1 PROBLEMÁTICA..... | 6 |
| 2.1.2 ASPECTOS LEGAIS E NORMATIVOS..... | 7 |
| 2.2 INDUSTRIA PETROLÍFERA | 9 |
| 2.2.1 O PETRÓLEO..... | 10 |
| 2.2.2 CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS GERADOS..... | 12 |
| 2.2.3 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DISPONÍVEIS..... | 14 |
| a) Incineração..... | 15 |
| b) Co-Processamento..... | 16 |
| c) Landfarming..... | 19 |
| d) Compostagem..... | 20 |
| e) Reatores Biológicos..... | 21 |
| f) Incorporação em Indústrias Cerâmicas..... | 22 |
| g) Aterros Industriais..... | 23 |
| h) Solidificação/Estabilização..... | 24 |
| 2.3 TECNOLOGIAS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO | 26 |
| 2.3.1 DEFINIÇÕES E TERMOS..... | 26 |
| 2.3.2 PROCESSOS DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO..... | 28 |
| a) Processos Inorgânicos..... | 28 |
| b) Processos Orgânicos..... | 29 |
| 2.3.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PROCESSOS DE S/E..... | 31 |
| 2.3.4 TIPOS DE PROCEDIMENTOS..... | 33 |
| 2.3.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A ESCOLHA DA TECNOLOGIA DE S/E..... | 33 |
| a) Objetivo do Tratamento..... | 34 |
| b) Característica dos Resíduos..... | 34 |
| c) Tipo de Procedimento e Processo Requerido..... | 36 |
| 2.4 ESTABILIZAÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS EM ARGILAS | 36 |
| 2.4.1 PRINCÍPIO DE FIXAÇÃO..... | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.2 CONCEITO TEÓRICO DE ADSORÇÃO..... | 39 |
| a) Adsorção Química ou Quimiossorção | 40 |
| b) Adsorção Física ou Fisissorção..... | 40 |
| 2.4.3 PROPRIEDADES ADSORTIVAS DOS ARGILOMINERAIS | 42 |
| a) Capacidade de Troca Iônica | 42 |
| b) Área Específica da Superfície | 43 |
| c) Estrutura Cristalina | 44 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 48 |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO | 51 |
| 3.1.1 COLETA E AMOSTRAGEM..... | 51 |
| 3.1.2 CLASSIFICAÇÃO (NBR 10.004)..... | 52 |
| a) Inflamabilidade | 52 |
| b) Corrosividade..... | 53 |
| c) Reatividade..... | 54 |
| d) Toxicidade..... | 54 |
| e) Patogenicidade..... | 56 |
| 3.1.3 ANÁLISES FÍSICAS..... | 56 |
| a) Teor de Umidade..... | 56 |
| b) Sólidos..... | 57 |
| c) Densidade..... | 58 |
| 3.1.4 ANÁLISES QUÍMICAS..... | 60 |
| a) pH..... | 60 |
| b) Poder Calorífico Superior..... | 61 |
| c) Hidrocarbonetos..... | 62 |
| d) Metais..... | 62 |
| e) Demanda Química de Oxigênio | 63 |
| f) Óleos e Graxas..... | 64 |
| 3.1.5 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO | 68 |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ARGILOSOS E DA CAL..... | 69 |
| 3.2.1 COLETA E AMOSTRAGEM..... | 69 |
| 3.2.2 TESTES FÍSICOS – ARGILA | 70 |
| a) Umidade Natural..... | 70 |
| b) Preparação do Solo..... | 71 |
| c) Ensaio de Granulometria | 71 |
| d) Limite de Liquidez (LL)..... | 75 |
| e) Limite de Plasticidade (LP)..... | 76 |
| f) Índice de Plasticidade (IP) e Índice de Contração (IC) | 77 |
| g) Atividade de Superfície | 78 |
| h) Classificação do Solo..... | 78 |
| 3.2.3 ANÁLISES MICROESTRUTURAIS..... | 78 |
| a) Microscopia Eletrônica de Varredura | 79 |
| b) Difratometria de Raio-X | 79 |
| c) Área Superficial BET..... | 80 |
| d) Capacidade de Troca Catiônica (CTC)..... | 80 |
| 3.3 AVALIAÇÃO DA MELHORES PERFORMANCES DE MISTURA: RESÍDUO/AGENTES SOLIDIFICANTES | 81 |
| 3.3.1 PROCEDIMENTO DE MISTURA E DEFINIÇÕES DAS RAZÕES..... | 81 |
| 3.3.4 TESTES FÍSICOS E QUÍMICOS NOS RESÍDUOS SOLIDIFICADOS | 82 |
| a) Volume Incrementado | 82 |
| b) Sólidos Totais..... | 82 |
| c) Óleos e Graxas..... | 82 |

| | |
|---|------------|
| d) <i>Ensaio de Lixiviação (NBR 10.005)</i> | 83 |
| 3.3.3 ANÁLISES QUÍMICAS NOS EXTRATOS LIXIVIADOS..... | 83 |
| a) <i>Óleos e Graxas</i> | 83 |
| b) <i>Demanda Química de Oxigênio</i> | 83 |
| 3.4 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO RESÍDUO | |
| SOLIDIFICADO/ESTABILIZADO EM UMA CÉLULA PILOTO DE ATERRO..... | 84 |
| 3.4.1 DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO PILOTO DA CÉLULA DE ATERRO..... | 84 |
| 3.4.2 METODOLOGIA E DEFINIÇÃO DA PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA..... | 85 |
| a) <i>Escolha do Posto Climatológico</i> | 86 |
| b) <i>Aquisição e Análise dos Dados de Precipitação</i> | 86 |
| c) <i>Análise Estatística dos Dados de Precipitação</i> | 86 |
| 3.4.3 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NO RESÍDUO SOLIDIFICADO/ESTABILIZADO..... | 88 |
| 3.4.4 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS NO PERCOLADO..... | 88 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 89 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO..... | 89 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS AGENTES S/E..... | 93 |
| 4.2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO SOLO ARGILOSO..... | 94 |
| a) <i>Granulometria</i> | 94 |
| b) <i>Ensaio Físicos</i> | 94 |
| c) <i>Classificação do Solo</i> | 95 |
| 4.2.2 PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS..... | 96 |
| a) <i>Solo Argiloso</i> | 96 |
| b) <i>Bentonita</i> | 98 |
| c) <i>Cal</i> | 100 |
| 4.3 PERFORMANCES DAS RAZÕES DE MISTURAS..... | 101 |
| 4.3.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS..... | 101 |
| a) <i>Volume Incrementado</i> | 103 |
| b) <i>Sólidos Totais</i> | 104 |
| c) <i>Óleos e Graxas</i> | 105 |
| d) <i>Demanda Química de Oxigênio</i> | 109 |
| 4.4 MONITORAMENTO DE UMA CÉLULA DE ATERRO INDUSTRIAL..... | 111 |
| 4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO SOLIDIFICADO/ESTABILIZADO..... | 111 |
| 4.4.2 COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NO PERCOLADO..... | 115 |
| 4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS..... | 122 |
| 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES..... | 128 |
| 5.1 CONCLUSÕES..... | 128 |
| 5.2 RECOMENDAÇÕES..... | 130 |
| 5.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 131 |

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------------|---|
| ABETRE | <i>Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais.</i> |
| ABNT | <i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i> |
| API | <i>American Petroleum Institute</i> |
| ASTM | <i>American Society for Testing Materials</i> |
| BDAT | <i>Best Demonstrated Available Technology</i> |
| BET | <i>Brunauer, Emmett, Teller</i> |
| BTEX | <i>Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno</i> |
| CAMs | <i>Complexos Argilo Minerais</i> |
| CETREL | <i>Central de Tratamento de Efluentes Líquidos do Pólo Petroquímico de Camaçari</i> |
| CETSAN/SENAITEC | <i>Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional da Cidade Industrial de Curitiba</i> |
| COPAM | <i>Conselho Estadual de Política Ambiental - MG</i> |
| CETESB | <i>Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental</i> |
| COT | <i>Carbono Orgânico Total</i> |
| COV | <i>Carbono Orgânico Volátil</i> |
| CSTR | <i>Continuous Flow Stirred Tank Reactor</i> |
| CTC | <i>Capacidade de Troca Catiônica</i> |
| DNER | <i>Departamento Nacional de Estradas e Rodagens</i> |
| DRX | <i>Difração de Raio X</i> |
| EPA | <i>Environmental Protection Agency</i> |
| ETEs | <i>Estação de Tratamento de Esgotos</i> |
| FEAM | <i>Fundação Estadual do Meio Ambiente - MG</i> |
| FEEMA | <i>Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente - RJ</i> |
| PHAs | <i>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos</i> |
| GLP | <i>Gás Liquefeito de Petróleo</i> |
| IAP | <i>Instituto Ambiental do Paraná -PR</i> |
| IBAMA | <i>Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis</i> |
| IBGE | <i>Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística</i> |
| MEV | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> |
| MMA | <i>Ministério do Meio Ambiente</i> |
| NOCs | <i>Contaminantes Orgânicos Não Iônicos</i> |
| PETROBRAS | <i>Petróleo Brasileiro S.A.</i> |
| pH | <i>Potencial Hidrogeniônico</i> |
| S/E | <i>Solidificação/Estabilização</i> |
| TCLP | <i>Toxicity Characteristics Leaching Procedure</i> |
| TPH | <i>Hidrocarbonetos Totais de Petróleo</i> |
| UCS | <i>Unified Classification System</i> |
| UNESC | <i>Universidade do Extremo Sul Catarinense</i> |

ÍNDICE DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|-----|
| Tabela 1 | Composição elementar média do petróleo | 11 |
| Tabela 2 | Características físico-químicas dos lodos | 13 |
| Tabela 3 | Relação das empresas que dispõem de recursos técnicos para execução do processo de incineração e a capacidade de queima por ano | 16 |
| Tabela 4 | Relação das cimenteiras licenciadas e em fase de licenciamento ambiental para utilização de resíduos como combustível alternativo | 17 |
| Tabela 5 | Eficiência de remoção de óleos e graxas nos resíduos encapsulados | 25 |
| Tabela 6 | Vantagens e desvantagens dos processos de S/E | 32 |
| Tabela 7 | Compatibilidade entre categorias específicas de resíduos e as técnicas de Solidificação/Estabilização disponíveis | 35 |
| Tabela 8 | Características que identificam o tipo de adsorção (química ou física) | 41 |
| Tabela 9 | Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinado pelo método direto de saturação com cátion amônio | 42 |
| Tabela 10 | Área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET | 43 |
| Tabela 11 | Métodos analíticos para determinação de compostos orgânicos | 62 |
| Tabela 12 | Métodos analíticos para determinação de metais | 62 |
| Tabela 13 | Razões de mistura resíduo/agentes solidificantes | 81 |
| Tabela 14 | Dados hidrográficos do posto climatológico – Itoupava Central | 86 |
| Tabela 15 | Características físicas e químicas do resíduo da borra de petróleo | 90 |
| Tabela 16 | Resultado dos testes de classificação para a borra de petróleo | 91 |
| Tabela 17 | Elementos orgânicos presentes no resíduo borra de petróleo | 91 |
| Tabela 18 | Análise dos extratos lixiviados da borra de petróleo | 92 |
| Tabela 19 | Resultado dos ensaios físico no solo argiloso | 95 |
| Tabela 20 | pH, CTC e área superficial BET do solo argiloso | 97 |
| Tabela 21 | pH, CTC e área superficial BET da bentonita comercial | 99 |
| Tabela 22 | Análises físicas e químicas das diversas razões de misturas | 102 |
| Tabela 23 | Eficiência de retenção de óleos e graxas nos resíduos S/E com solo argiloso, bentonita e solo argiloso com adição de 20% de cal | 108 |
| Tabela 24 | Características físicas e físico-químicas da borra de petróleo solidificada - na proporção de 40% de resíduo para 60% de solo argiloso | 111 |
| Tabela 25 | Elementos poluentes (orgânicos e inorgânicos) passíveis de serem liberados do resíduo S/E - proporção 40% de resíduo para 60% de solo argiloso | 113 |
| Tabela 26 | Resultados analíticos dos percolados | 115 |
| Tabela 27 | Correlação entre as variáveis obtidas a partir das análises dos produtos solidificados e dos seus respectivos extratos lixiviados. | 123 |
| Tabela 28 | Correlação entre as variáveis obtidas a partir das análises dos percolados | 127 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|-----|
| Figura 1 | <i>Produção de Petróleo no Brasil - Período de 1991-2000</i> | 10 |
| Figura 2 | <i>Grupo tetraédrico (a) e lâmina tetraédrica (b)</i> | 44 |
| Figura 3 | <i>Grupo octaédrico (a) e lâmina octaédrica (b)</i> | 45 |
| Figura 4 | <i>Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila</i> | 46 |
| Figura 5 | <i>Fluxograma da metodologia para avaliação da técnica de S/E</i> | 50 |
| Figura 6 | <i>Borra de petróleo armazenada em tambores no Aterro Sanitário e Industrial de Blumenau</i> | 51 |
| Figura 7 | <i>Aparelho de vaso fechado pensky-martens</i> | 52 |
| Figura 8 | <i>Aparato soxhlet para extração de óleos e graxas - procedimento C</i> | 68 |
| Figura 9 | <i>Aparelho de casagrande para determinação do limite de liquidez</i> | 76 |
| Figura 10 | <i>Perfil e dimensões da célula de aterro</i> | 84 |
| Figura 11 | <i>Instalação experimental da célula piloto de aterro</i> | 85 |
| Figura 12 | <i>Histograma de distribuição das médias mensais de precipitação pluviométrica da Estação Itoupava Central, fevereiro (1941-1999)</i> | 87 |
| Figura 13 | <i>Histograma de distribuição da frequência dos dias de chuva para a Estação Itoupava Central (1941-1999)</i> | 88 |
| Figura 14 | <i>Curva granulométrica – solo argiloso</i> | 94 |
| Figura 15 | <i>Micrograma e EDX do solo argiloso</i> | 96 |
| Figura 16 | <i>Difratograma do solo argiloso</i> | 97 |
| Figura 17 | <i>Micrograma e EDX da bentonita comercial</i> | 98 |
| Figura 18 | <i>Difratograma da bentonita comercial</i> | 99 |
| Figura 19 | <i>Micrograma e EDX da cal</i> | 100 |
| Figura 20 | <i>Difratograma da cal</i> | 101 |
| Figura 21 | <i>Volume ocupado por 1 ton de resíduo S/E com solo argiloso</i> | 103 |
| Figura 22 | <i>Volume ocupado por 1 ton. de resíduo S/E com bentonita</i> | 104 |
| Figura 23 | <i>Sólidos totais no resíduo S/E com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + adição de 20% de cal.</i> | 105 |
| Figura 24 | <i>Redução do teor de óleos e graxas nas misturas com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + 20% de cal</i> | 106 |
| Figura 25 | <i>Óleos e graxas nos extratos lixiviados das misturas com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + 20% de cal</i> | 107 |
| Figura 26 | <i>DQO nos extratos lixiviados dos resíduos S/E com solo argiloso, bentonita e solo argiloso com adição de 20% de cal</i> | 110 |

CONTINUAÇÃO DO ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|------------|
| <i>Figura 27</i> | <i>Volume de precipitado versus volume percolado</i> | <i>116</i> |
| <i>Figura 28</i> | <i>Comportamento do pH no percolado gerado na célula de aterro</i> | <i>117</i> |
| <i>Figura 29</i> | <i>Concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo no percolado</i> | <i>118</i> |
| <i>Figura 30</i> | <i>Carga total de óleos e graxas nos percolados</i> | <i>119</i> |
| <i>Figura 31</i> | <i>Carga total de DQO liberada nos percolados</i> | <i>120</i> |
| <i>Figura 32</i> | <i>Sólidos totais, fixos e voláteis nos percolados</i> | <i>121</i> |
| <i>Figura 33</i> | <i>Sólidos totais, fixos e voláteis acumulados no percolado</i> | <i>122</i> |
| <i>Figura 34</i> | <i>Diagrama de dispersão e linha de regressão entre as variáveis OeG (mg/l) e DQO (mg/l) nos extratos lixiviados.</i> | <i>124</i> |
| <i>Figura 35</i> | <i>Diagrama de dispersão e linha de regressão entre as variáveis OeG% nos produtos solidificados e a DQO (mg/l) nos extratos lixiviados</i> | <i>125</i> |
| <i>Figura 36</i> | <i>Diagrama de dispersão e linha de regressão entre as variáveis ST% nos produtos solidificados e a DQO nos extratos lixiviados.</i> | <i>126</i> |

RESUMO

A indústria petrolífera gera em praticamente todas as operações que realiza, desde a perfuração até a distribuição dos derivados, passando pelas etapas de produção, armazenamento, transporte e refino, resíduos oleosos de diversos tipos, cuja toxicidade associada, requer dos profissionais envolvidos no gerenciamento destes a busca de soluções seguras e eficazes. O estudo da tecnologia de Solidificação/Estabilização com materiais argilosos antes da disposição em aterros industriais fazem parte do objetivo e escopo deste trabalho. Foram considerados como material de experimentação os resíduos classificados como fundo de tanque, proveniente dos tanques de estocagem de petróleo cru. Na primeira fase do trabalho buscou-se identificar os elementos que conferiam periculosidade ao resíduo, a fim de subsidiar a escolha dos agentes solidificantes. Após esta etapa foram escolhidos dois tipos de materiais argilosos com características diferentes (solo argiloso e bentonita), no intuito de observar diferenças na capacidade de adsorção e identificar os fatores interferentes. Na segunda fase do trabalho, várias razões de misturas entre o resíduo e os materiais argilosos foram realizadas e após submetidas ao ensaio de lixiviação preconizado pela NBR 10.005 da ABNT, a fim de verificar a capacidade de adsorção de compostos orgânicos, mais precisamente óleos e graxas, pelos materiais argilosos. A capacidade de retenção de óleos e graxas nos produtos solidificados com argila natural e cal também foi avaliada. Os resultados indicaram que as argilas devido às suas propriedades adsortivas, reduziram substancialmente os teores de óleos e graxas nos extratos lixiviados, no entanto nas misturas com adição de cal, os resultados não foram promissores. A terceira fase do trabalho consistiu em avaliar os reais potenciais de lixiviação de elementos orgânicos e inorgânicos do produto solidificado na proporção de 40% de resíduo para 60% de solo argiloso. Utilizou-se neste estudo uma célula de aterro, em escala de laboratório, e simularam-se condições críticas de precipitação (215 mm/mês). Os resultados indicaram que os hidrocarbonetos detectados na massa de resíduo solidificado fixaram-se bem na matriz argilosa, e os óleos e graxas tiveram percentual de retenção superior a 99%.

PALAVRAS-CHAVE: Solidificação/Estabilização; Resíduo Industrial; Borra de Petróleo; Solo Argiloso; Bentonita Comercial.

ABSTRACT

The petroleum industry comprises almost all its operations, from drilling to derivate distribution, and passes through stages of production, storing, transportation and refining, oil waste of several types whose associated toxicity requires from the professionals which are involved in the management the search of safe and effective solutions. The study of technology of Solidification/Stabilization using clays materials prior to the disposal into industrial landfill is included in the objective and scope of this study. The wastes graded as tank bottom, which stem from the bottom of stocking tanks of crude petroleum, were considered the materials of this experiment. This study was unfolded into three parts. In the first part, this researcher attempted to identify the elements which corroborate hazard to the waste in order to support the choice of solidifying agents. Then, two types of clay composing distinct features (clay soil and bentonite) were selected, with the purpose of observing differences in absorbing capacity, and identifying the interfering factors. In the second part, several ratios of mixtures between the waste and argillaceous material were administered. These ratios were submitted to a leaching test, elaborated by NBR 10.005 of ABNT, with the aim of verifying the absorbing capacity of organic compounds, more specifically oil and grease, by argillaceous materials. The capacity of oil and grease retention in products solidified with lime and natural clay was also assessed. Concerning the clay, the results indicated that due its absorbing properties, the oil and grease contents in the leached extracts would be substantially reduced. However, in mixtures which lime was added, the results were not successful. In the third part, the actual potential of leaching of organic and inorganic elements of solidified products, in the ratio of 40% of waste to 60% of clay soil, was assessed. A landfill cell (a lab scale) was used in this study and critical conditions of precipitation (215 mm/month) were simulated. The results indicated that the hydrocarbon found in the concentration of solidified waste remained fixed in the argillaceous matrix, and the oil and grease presented retention in the amount superior of 99%.

KEY WORDS: Solidification/Stabilization; Industrial Waste; Petroleum Waste; Soil Clay; Commercial Bentonite.

Capítulo 1

1 Apresentação

1.1 Introdução

O incremento na geração de resíduos sólidos perigosos é resultado direto da rápida expansão de várias atividades industriais. Segundo o IBGE (2003) a produção industrial brasileira cresceu 2,4% só no ano de 2002, o aumento na produção industrial foi constatado em pelo menos 13 ramos da indústria, sendo o setor extrativo mineral, com acréscimo de 10,7%, o que teve maior impacto sobre o desempenho global. O desenvolvimento da atividade industrial, aliado à inexistência de um programa de gerenciamento de resíduos tem sido a principal causa da contaminação do solo por esses materiais. Segundo Lora (2000) muitos terrenos foram contaminados por atividades industriais realizadas no passado, devido ao mau gerenciamento de resíduos e à ocorrência de acidentes, com derramamento de material poluente, fazendo-se necessária a adoção de ações corretivas para a descontaminação destes locais.

No Brasil a disposição de resíduos sólidos industriais no solo foi praticada de forma descontrolada e sem nenhuma restrição durante muitos anos, devido à falta de uma política ambiental efetiva. Com respeito aos resíduos gerados pela indústria petrolífera Amaral e Domingues (1990) relatam, que durante muito tempo a maior preocupação com os resíduos oleosos gerados por esta indústria se concentrou apenas na redução do conteúdo de óleos, com o intuito de recuperar a parcela com valor comercial, permanecendo ao final deste processo um resíduo sólido ou semi-sólido conhecido como “borra de petróleo”, o qual por não possuir valor comercial, era acumulado em lagoas ou diques.

Atualmente a PETROBRÁS S.A. reúne um passivo ambiental de milhares de toneladas de borras oleosas em todas as unidades de exploração e industrialização de petróleo. Somente na Bahia, um levantamento feito em 1996 pela CETREL (Central de Tratamento de Efluentes Líquidos do Pólo Petroquímico de Camaçari) estimou a existência de 154.000 toneladas de borras, quantidade que anualmente vem sendo acrescida de 12,5 mil toneladas.

A busca de tratamentos eficazes que possam ser implementados a um custo acessível é um problema de difícil solução dentro do programa de gerenciamento de resíduos da indústria petrolífera. Os métodos mais empregados no tratamento destes resíduos têm sido a incineração, o *landfarming* e a disposição em aterros. Entretanto, nas últimas décadas, as restrições quanto ao uso do solo para disposição final de resíduos, principalmente aqueles considerados perigosos, tem se tornado cada vez mais severas, requerendo das empresas que tratam e dispõem esses resíduos à busca de alternativas de tratamentos seguros e eficazes.

A técnica de tratamento de resíduos industriais por Solidificação/Estabilização antes da disposição em aterro vem sendo impulsionada pela necessidade de se melhorar o manuseio do resíduo, prover um produto tratado com alta resistência e integridade estrutural, bem como reduzir a mobilidade de poluentes no solo por lixiviação. Embora esta técnica seja amplamente utilizada há mais de 30 anos em países como os Estados Unidos, Alemanha, França, Inglaterra e Japão, no Brasil, esta tecnologia ainda é bastante recente e está basicamente direcionada ao tratamento de resíduos industriais classificados segundo a NBR 10.004 – *Classificação de Resíduos* – como Classe I (perigoso) e Classe II (não inerte).

Por muitos anos, os resíduos com alto teor de orgânicos, foram excluídos da possibilidade de uso desta tecnologia, pois os agentes de solidificação/estabilização tradicionalmente utilizados, como o Cimento Portland, o Cimento Pozolânico e a Cal, não se mostravam eficazes na retenção dos elementos orgânicos presentes nestes resíduos. Entretanto, pesquisas recentes têm demonstrado, a eficácia de algumas argilas com alto poder de adsorção para elementos orgânicos.

Neder (1998) relatou eficiências de 99% de retenção de óleos e graxas presentes nas borras de petróleo com adição de 15 a 25% de complexos argilominerais. Gitipour e Colaboradores (1997) conseguiram imobilizar compostos orgânicos voláteis de um solo contaminado com a adição de pequenos percentuais (8-30%) de uma bentonita organofílica. Além destes, vários outros trabalhos tem reportado a capacidade das argilas de atuarem como sorbentes tanto para metais como para elementos orgânicos (BOYD et al, 1991; AGUIAR et al., 2000; SILVA e MONTEIRO 2000).

Visando garantir uma disposição segura dos resíduos denominados borra de petróleo em aterros industriais, decidiu-se avaliar a capacidade de adsorção de duas argilas na retenção eficiente dos elementos orgânicos e inorgânicos presentes em borras oleosas, frente às condições de disposição em um aterro industrial.

1.2 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de dois tipos de materiais argilosos (solo argiloso e bentonita), na retenção de elementos orgânicos e inorgânicos presentes no resíduo “borra de petróleo”, a fim de reduzir o potencial poluidor do mesmo, garantindo assim maior segurança para disposição em aterros industriais.

1.3 Objetivos Específicos

- ◇ Caracterizar o resíduo industrial denominado “borra de petróleo”, e identificar as características que conferem periculosidade ao resíduo;
- ◇ Caracterizar os materiais empregados como agentes solidificantes (solo argiloso, bentonita e cal), a fim de verificar a influência das características físicas e microestruturais destes no processo de solidificação/estabilização;
- ◇ Comparar a eficiência dos agentes solidificantes na retenção de elementos orgânicos e inorgânicos presentes no resíduo estudado, utilizando para isso o ensaio de lixiviação preconizado pela NBR 10.005/87.
- ◇ Avaliar o potencial de lixiviação máxima dos elementos poluentes presentes na borra de petróleo tratada pelo processo de solidificação/estabilização, através da simulação em uma célula piloto de aterro, condições críticas de precipitação (215 mm/mês).

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos, sendo este o primeiro capítulo onde foi feita uma breve apresentação do trabalho, incluindo os objetivos desta pesquisa.

No segundo capítulo abordar-se-á a problemática dos resíduos industriais, sobretudo os provenientes da indústria petrolífera, bem como os tipos de tratamento disponíveis, enfatizando a tecnologia de solidificação/estabilização como uma alternativa segura antes da disposição destes resíduos em aterros industriais.

O terceiro capítulo tem como propósito esclarecer os métodos e procedimentos analíticos utilizados nesta pesquisa para atingir os objetivos propostos.

No quarto capítulo são apresentados os resultados analíticos obtidos no decorrer do trabalho. Os gráficos apresentados neste capítulo foram escolhidos a fim de proporcionar ao leitor uma rápida conclusão a respeito dos dados encontrados.

Por fim, no último e mais importante capítulo, apresentar-se-á as principais conclusões obtidas pela pesquisadora no decorrer do desenvolvimento do trabalho, bem como as recomendações a serem observadas pelos pesquisadores que desejam aprofundar-se no conhecimento desta técnica.

Capítulo 2

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Resíduos Sólidos Industriais

2.1.1 Problemática

O atual padrão de desenvolvimento econômico, baseado no incremento das atividades industriais, tem provocado inevitavelmente um aumento na degradação do meio ambiente.

No Brasil a concentração dos parques industriais especialmente nas regiões Sul e Sudeste, determinam que a maior parte dos resíduos industriais também se encontre localizados nestas regiões (SAMPAIO, 1990).

Apesar da recente tendência à descentralização dos parques industriais, a maioria das indústrias ainda se concentra nestas regiões.

Segundo um levantamento feito pela CETESB, somente no estado de São Paulo são gerados anualmente 535 mil toneladas de resíduos classe I (perigosos) e 25 milhões de toneladas de resíduos classe II (ALVES, 1998).

Uma estimativa recente feita pela ABETRE (Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais), informou que o Brasil produz anualmente 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos (www.abetre.com.br/noticias.asp).

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.

Segundo Alves (1998) no estado de São Paulo a principal atividade geradora de resíduos perigosos é a indústria química, responsável por cerca de 177 mil toneladas/ano, o que corresponde a aproximadamente 33% do total de resíduos classe I gerados no estado.

No estado do Rio de Janeiro, um levantamento feito pela *FEEMA*, identificou as indústrias químicas e metalúrgicas como as principais responsáveis pela geração de resíduos perigosos, seguido pelas atividades de tratamento metálico de superfície, pelos processos de refino de petróleo e pelas petroquímicas, bem como as indústrias de materiais elétricos e de comunicação (FERREIRA e FILHO, 1987¹ *apud* SILVA, 2001).

No Brasil a obtenção de dados de produção de resíduos industriais é dificultada pela escassez de trabalhos científicos na área, além da falta de uma política que priorize a questão. Recentemente o Governo Federal, através do Ministério do Meio Ambiente (MMA) e do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), anunciou o desenvolvimento de um projeto cujo objetivo será caracterizar os resíduos industriais através de um inventário nacional, a fim de traçar e desenvolver uma política de atuação, visando reduzir a produção e destinação inadequada de resíduos perigosos.

2.1.2 Aspectos Legais e Normativos

Atualmente para tratar a questão dos resíduos industriais, destacam-se algumas leis específicas:

- ✓ Lei 6803/80, que dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial em áreas críticas de poluição;
- ✓ Lei 6.938/81, que trata da Política Nacional do Meio Ambiente; e mais recentemente a,
- ✓ Lei 9.605/98 que dispõe sobre sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

¹ FERREIRA, C. F. & FILHO, P. P. Resíduos industriais de alta periculosidade gerados no estado do Rio de Janeiro: Quais são, de onde vem, para onde vão. XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. São Paulo, 1987.

- Esta lei possibilitou a criminalização de pessoas jurídicas e transformou as contravenções penais em crimes, com penas de detenção ou reclusão variando de 03 (três) meses a 05 (cinco) anos, não excluindo as condições agravantes que podem aumentar algumas penas, além da possibilidade de multa para os casos de crime contra a fauna.

Entre as Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), destacam-se:

- ✓ CONAMA 006/88 que dispõe sobre o licenciamento de obras de resíduos industriais perigosos;
- ✓ CONAMA 007/94 que adota definições e proíbe a importação de resíduos perigosos classe I em todo o território nacional, sob qualquer forma e para qualquer fim inclusive reciclagem;
- ✓ CONAMA 019/94 autoriza, em caráter de excepcionalidade, a exportação de resíduos perigosos contendo Bifenilas Policloradas (PCBs);
- ✓ CONAMA 023/96 regula a importação e uso de resíduos perigosos;
- ✓ CONAMA 228/97 que dispõe sobre a importação de desperdícios e resíduos de acumuladores elétricos de chumbo;
- ✓ CONAMA 264/00 estabelece diretrizes para o licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para as atividades de co-processamento de resíduos;
- ✓ CONAMA 313/02 dispõe sobre o inventário nacional de resíduos sólidos industriais;
- ✓ CONAMA 316/02 dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos;
- ✓ CONAMA 330/03 institui a câmara técnica de saúde, saneamento ambiental e gestão de resíduos;

Um conjunto de Normas Técnicas elaboradas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), também regula as atividades envolvendo resíduos sólidos industriais:

- ✓ NBR 10.004 – Classificação de Resíduos;
- ✓ NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos;
- ✓ NBR 10.006 – Solubilização de Resíduos;
- ✓ NBR 10.007 – Amostragem de Resíduos;
- ✓ NBR 12.235 – Armazenagem de Resíduos Sólidos Perigosos;
- ✓ NBR 11.175 – Incineração de Resíduos Sólidos Perigosos – Padrões de Desempenho;
- ✓ NBR 8.418 – Apresentação de Projetos de Aterros de Resíduos Industriais Perigosos;
- ✓ NBR 13.896 – Aterros de Resíduos Não Perigosos – Critérios para Projetos, Implantação e Operação;
- ✓ NBR 10.157 – Aterros de Resíduos Perigosos – Critérios para Projetos, Implantação e operação;

Além dessas Leis e Normas, cada Agência Estadual de Controle Ambiental possui, de acordo com a política do Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA), a função normativa, o que lhes permite a regulamentação própria, complementando as Normas e Leis Federais.

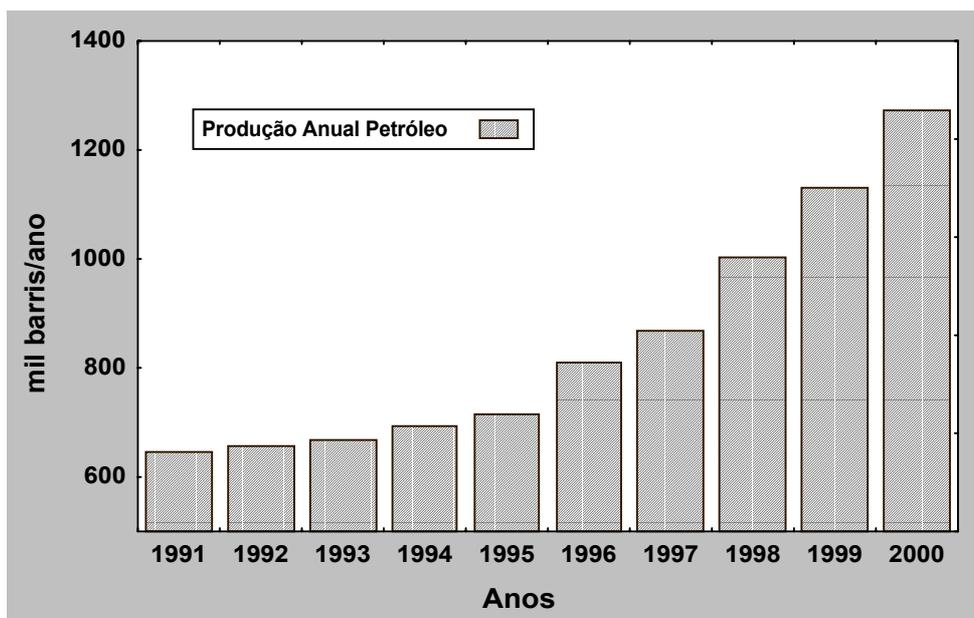
Apesar de todos estes instrumentos, a questão legal dos resíduos no Brasil precisa avançar com rapidez diante dos grandes problemas associados aos resíduos industriais. Todos os setores envolvidos no processo de reciclagem, tratamento e disposição de resíduos têm sofrido as conseqüências da falta de uma Política Nacional de Resíduos.

2.2 Indústria Petrolífera

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6.000 produtos. No entanto, a alta toxicidade dos elementos químicos presentes na sua composição, capazes de impactar o meio ambiente e por em risco a saúde humana, tem exigido uma política de gerenciamento dos processos industriais e produtivos, tanto quanto das características dos efluentes liberados.

2.2.1 O Petróleo

No Brasil a Petrobrás lidera a exploração deste recurso mineral e possui atualmente 10 refinarias e uma fábrica de lubrificantes instalada no país. A produção anual de Petróleo no Brasil cresceu 97% de 1991 a 2000, atingindo uma produção em torno de 1.274 mil barris/dia no ano de 2000 (Figura 1).



Fonte: PETROBRÁS/SERPLAN no período 1991 a 1998 e ANP, conforme Decreto nº 2.705, de 03/08/98, para 1999 e 2000.

Figura 1 – Produção de Petróleo no Brasil - Período de 1991-2000.

O petróleo não é uma substância uniforme e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor, variando até num mesmo campo e podendo conter dissolvido em sua massa líquida: gases, sólidos e suspensões coloidais. A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) o define como:

“Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados, a qual é, ou pode ser, removida da terra no estado líquido”.

O conhecimento das características do petróleo bruto é de fundamental importância para o gerenciamento dos resíduos gerados pela indústria petrolífera.

As propriedades físicas do petróleo podem variar bastante, podendo-se ter óleos muito fluidos e claros, com grandes proporções de destilados leves, até óleos muito viscosos e escuros com grandes proporções de destilados pesados. A densidade do óleo cru pode variar de 0,80 a 1,00; e em geral, ele é inflamável à temperatura ambiente. Seu odor pode apresentar características agradáveis, típicos de compostos aromáticos, até o fortemente desagradável aroma produzido pelos compostos sulfurados.

A faixa de variação da composição elementar do óleo bruto é bem estreita, como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1 - Composição elementar média do petróleo

| <u>Elemento</u> | <u>% em Peso</u> |
|-------------------------|------------------|
| Carbono | 83,90 – 86,80 |
| Hidrogênio | 11,40 – 14,00 |
| Enxofre | 0,06 – 8,00 |
| Nitrogênio | 0,11 – 1,70 |
| Oxigênio | 0,50 |
| Metais (Fe Ni, V, etc.) | 0,30 |

Fonte: PETROBRÁS S. A. - CENPES (1995).

A alta proporção de carbono e hidrogênio, existente no petróleo, mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes chegando a cerca de 80% de sua composição. Os outros elementos presentes aparecem sob a forma de compostos orgânicos, os quais em alguns casos formam complexos com metais. De uma forma geral, os compostos que não são hidrocarbonetos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas.

Dentre os compostos sulfurados orgânicos, os mais importantes são as mercaptanas alquiladas que se concentram nos produtos de petróleo da faixa do GLP ao querosene. Nas frações mais pesadas, o enxofre normalmente se apresenta na forma de mercaptanas, aromáticos, tiofenos e benzotiofenos. Os compostos sulfurados de um modo geral são responsáveis pela corrosividade dos produtos de petróleo e envenenamento de catalisadores de processos de transformação. São de um modo geral, tóxicos e produzem por combustão SO₂, gás poluente da atmosfera.

Os compostos nitrogenados se apresentam quase que em sua totalidade na forma orgânica, podendo se transformar, em pequena escala, por hidrocraqueamento em NH_3 . Uma vez que são termicamente estáveis tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. Seu teor no petróleo costuma ser tanto maior quanto mais antigo for o petróleo. Os compostos nitrogenados existentes no petróleo podem ser divididos em duas grandes classes: a) básicos: piridinas, quinolinas; b) não básicos: pirróis, indóis, porfirinas etc.

Os compostos oxigenados aparecem no petróleo de uma forma mais ou menos complexa, tais como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, podendo ainda ocorrer como ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos (formas não ácidas). Os primeiros são facilmente separados do petróleo devido à sua alta acidez. De um modo geral, eles tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo e são responsáveis pela acidez, coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações de petróleo.

Os compostos metálicos se apresentam em duas formas: como sais inorgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, ou na forma de compostos organometálicos. Os organo-metálicos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo e ocorrem de uma forma geral bem complexa.

2.2.2 Características dos Resíduos Gerados

A indústria petrolífera gera em praticamente todas as operações que realiza, desde a perfuração até a distribuição dos derivados, passando pelas etapas de produção, armazenamento, transporte e refino, resíduos oleosos de diversos tipos.

As refinarias respondem pela maior parte dos resíduos gerados na indústria do petróleo, dos quais destacam-se os produtos acumulados no fundo dos tanques de óleo cru, lodos oleosos, lodos das torres de resfriamento, catalisadores gastos, resíduos das torres de troca de calor, finos de coque e águas residuárias. Muitos destes resíduos podem conter materiais considerados potencialmente perigosos para a saúde e o meio ambiente tais como metais pesados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenóis, cáusticos, ácidos e asfaltenos (FALCON, 1993).

Kuriakose e Manjooran (2001) constataram nos lodos de refinaria a presença de hidrocarbonetos, argilas, areias, materiais inorgânicos e água. Encontrou-se neste tipo de lodo aproximadamente 25% de água, 5% de sedimentos inorgânicos como areia e argila, e o restante (70%) de hidrocarbonetos.

Morelli e Colaboradores (1994) investigaram as propriedades físico-químicas e toxicológicas de cinco tipos de lodos, sendo quatro proveniente dos separadores API de uma indústria petroquímica (RP89, RQ89, RC90, RC93) e um da unidade de tratamento biológico (RY93) de uma refinaria de petróleo. As características físico-químicas de cinco resíduos são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2 - Características físico-químicas dos lodos

| Parâmetros | RP89 | RQ89 | RC90 | RC93 | RY93 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Densidade (g/ml) | 1,046 | - | 1,013 | 0,9948 | 0,9921 |
| pH | 9,63 | 7,15 | 10,41 | 8,8 | 7,00 |
| Água (%) | 64,54 | 46,50 | 72,66 | 92,54 | 89,22 |
| Cinzas a 900°C (%) | 8,15 | 0,28 | 3,81 | 2,22 | 1,79 |
| Fração Solúvel Éter de Petróleo (%) | 23,41 | 25,27 | 11,63 | 1,48 | 3,36 |
| Alifáticos (%) | 21,50 | 5,59 | 17,70 | 58,54 | 43,75 |
| Aromáticos (%) | 64,80 | 83,31 | 55,70 | 34,15 | 25,00 |
| Asfálticos (%) | 13,70 | 11,10 | 26,60 | 7,31 | 31,25 |

Fonte: MORELLI e Colaboradores (1994)

O resultado revelou a presença de altos percentuais de compostos aromáticos e baixos de alifáticos, nos lodos petroquímicos. Os aromáticos representaram mais de 50% da fração solúvel em éter nos lodos petroquímicos RP89, RQ89 e RC90 (lodos antigos). Os altos valores de alifáticos foram obtidos com o lodo petroquímico produzido recentemente (RC93), e no lodo oleoso da unidade de tratamento biológico da refinaria (RY93). Com respeito aos testes de toxicidade, os lodos não apresentaram toxicidade aguda em nenhum dos testes microbiológicos realizados, no entanto quando frações solúveis em éter foram analisadas, algumas apresentaram toxicidade aguda. A grande toxicidade detectada pelo método de redução ao carbonato de cobre foi encontrada somente nas frações solúveis de lodo que haviam sido coletados recentemente (não estocados). Por outro lado, as frações solúveis daqueles lodos que estavam estocados apresentaram genotoxicidade quanto analisados pelo ensaio da salmonella /microsoma.

Damato et al. (1998) estudaram a influencia dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, presentes em efluentes de ETEs da Petrobrás, na toxicidade aguda para o organismo aquático *Daphnia similis*. Os principais agentes tóxicos presentes nos efluentes da refinaria de petróleo da Petrobrás foram: criseno, pireno, antraceno e fluoreno. Constatou-se que os sistemas de flotação e de lodos ativados foram muito eficientes na remoção da toxicidade aguda, pois o efluente final da refinaria da Petrobrás em nenhum momento apresentou toxicidade aguda para *D.similis*. A explicação pode estar no fato de que as substâncias químicas encontradas nos efluentes da ETEs estavam geralmente isoladas e em concentrações muito baixas para provocarem isoladamente toxicidade aguda, o que sugere ações sinérgicas na toxicidade delas.

A avaliação da toxicidade de um resíduo é um importante parâmetro a ser considerado dentro de um protocolo de caracterização de resíduos. No entanto a toxicidade de um resíduo industrial é dificultada, em virtude de se constituir de complexas misturas, na qual substâncias de toxicidade conhecida podem estar presentes em baixas concentrações, e, portanto não ser detectada por métodos físico-químicos simples, além dos efeitos sinérgicos e antagônicos entre os diversos componentes da mistura.

2.2.3 Tecnologias de Tratamento Disponíveis

Durante muito tempo a maior preocupação com os resíduos da indústria do petróleo situou-se apenas na redução do teor de óleos contidos nestes. Este procedimento visava recuperar a parcela com valor comercial, sobrando ao final deste processo um resíduo conhecido como borra de petróleo, que por sua vez, era acumulado em lagoas ou diques (AMARAL e DOMINGUES, 1990).

De acordo com Neder (1998), este tipo de disposição foi a solução utilizada durante muitos anos por indústrias petrolíferas, tanto no Brasil como em outros países. No entanto, este tipo de disposição mostra-se arriscado, uma vez que favorece a fuga de hidrocarbonetos voláteis para a atmosfera, além de contribuir para a contaminação do solo e dos recursos hídricos subterrâneos.

A grande variedade de resíduos sólidos e semi-sólidos gerados nestas unidades aliado à presença de substâncias potencialmente tóxicas tem exigido dos profissionais envolvidos no gerenciamento destes resíduos exaustivos esforços no sentido de buscar soluções apropriadas, sem prejuízo à saúde pública e ao meio ambiente.

A busca por tratamentos eficazes que possam ser implementados a um custo acessível é um problema de difícil solução dentro do programa de gerenciamento de resíduos da indústria petrolífera. Os métodos mais empregados no tratamento desses resíduos são: a) Incineração; b) Co-Processamento; c) Landfarming; d) Compostagem; e) Reatores Biológicos; f) Incorporação em Indústrias Cerâmicas; g) Aterros Industriais e a h) Solidificação/Estabilização como pré-tratamento antes da disposição em Aterros Industriais.

a) Incineração

“A Incineração é um método de tratamento recomendado para resíduos perigosos que não podem ser reciclados, reduzidos ou dispostos de maneira segura em um aterro. É um processo de oxidação térmica, no qual os resíduos perigosos são convertidos através do oxigênio presente no ar, em gases e resíduos sólidos incombustíveis. Portanto, este método de tratamento incorpora processos tais como redução de volume e massa, detoxificação, inertização do resíduo e recuperação de energia” (VISVANATHAN, 1996).

No Brasil, há várias empresas possuem tecnologia para incineração de resíduos perigosos (classe I), apesar disso, ainda é pequena a procura por esse serviço por parte dos geradores, embora a produção de resíduos industriais tóxicos seja estimada em até cinco vezes mais que a capacidade instalada de incineração (REVISTA GERENCIAMENTO AMBIENTAL, 1998).

Tabela 3 - Relação das empresas que dispõem de recursos técnicos para execução do processo de incineração e a capacidade de queima por ano

| Empresa | Localidade | Capacidade de queima (ton/ano) | Tipos de Resíduos | Início de Operação |
|----------|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| BASF | Guaratinguetá-SP | 2.700 | Sólidos/Líquidos | 1994 |
| BAYER | Belford Roxo-RJ | 3.600 | Sólidos/Líquidos | 1992 |
| CETREL | Camaçari-BA | 4.500/10.000 | Sólidos/Líquidos | 1998/1991 |
| CIBA | Taboão da Serra-SP | 3200 | RSI* exceto ascarel e radioativos | - |
| CINAL | Marechal Deodoro-AL | 11.500 | Líquidos | 1989 |
| CLARIANT | Suzano-SP | 2.700 | Sólidos/Líquidos | 1987 |
| ELI LILY | Cosmópolis-SP | 800/9.600 | Sólidos/Líquidos | 1992/1992 |
| KOMPAC | Fortaleza-CE | 10.950 | RSSS** e RSI* | - |
| RHODIA | Cubatão-SP | 18.000 | RSLP*** incluindo organoclorados | - |
| TERIS | Taboão-SP | 3.500 | Sólidos/Líquidos | 1993 |

*RSI – Resíduos Sólidos Industriais

**RSSS – Resíduos Sólidos de Serviços de Saúde

***RSLP – Resíduos Sólidos (Líquidos e Pastosos)

Fonte: adaptado de FURTADO (2000) e MENEZES et. al (2000)

O custo de incineração varia conforme o produto, os constituintes, o poder calorífico e tipos de cinzas resultantes da queima (REVISTA GERENCIAMENTO AMBIENTAL, 1998).

De acordo com Rocca et al. (1993) os tipos de resíduos que apresentam maior potencial, no que diz respeito a adequabilidade ao processo de incineração, incluem os resíduos orgânicos constituídos basicamente de carbono, hidrogênio e/ou oxigênio; resíduos que contém carbono, hidrogênio, cloro com teor inferior a 30% em peso e resíduos que possuam seu poder calorífico inferior (PCI) maior que 4.700 kcal/kg.

O processo de incineração de resíduos perigosos requer cuidados especiais para evitar a liberação de gases tóxicos para a atmosfera, necessitando da instalação de sofisticados equipamentos de limpeza de gases, tornando o processo ainda mais oneroso. Portanto, do ponto de vista técnico e, principalmente econômico, recomenda-se que aqueles resíduos que não podem ser tratados de maneira segura por outros métodos, sejam incinerados.

b) Co-Processamento

“Os resíduos perigosos podem ser incinerados entre outros, em instalações individuais ou industriais, tais como fornos de cimento e cal, caldeiras industriais e de

alto forno; em tais situações o processo é conhecido como co-incineração” (VISVANATHAN, 1996).

Os fornos de cimento e cal, devido às altas temperaturas (1.400°C ou mais), ao grande tempo de residência dos gases e da alcalinidade do material (produto), são excelentes equipamentos para destruição de resíduos perigosos, particularmente os orgânicos halogenados. No entanto, nem todos os resíduos incineráveis são passíveis de serem processados em fornos de cimento. Os mais usuais são os líquidos com alto poder calorífico e baixo teor de água, sólidos e metais. O teor de água normalmente é limitado a 1% em volume e o de metais deve ser baixo para evitar o entupimento dos queimadores, já o teor de sólidos geralmente é limitado a 20% (ROCCA et al., 1993).

Muito embora a utilização de resíduos para substituir parcela do combustível convencional empregado nos fornos de clínquer não seja prática recente, nos últimos anos, as indústrias de cimento instaladas no Brasil têm demonstrado um interesse crescente em utilizar resíduos como combustíveis complementares em seus fornos de produção de clínquer.

Tabela 4 - Relação das cimenteiras licenciadas e em fase de licenciamento ambiental para utilização de resíduos como combustível alternativo

| Cimenteiras | Localidade | Produção 1997 (ton/ano) | Estágio do Processo de Licenciamento |
|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|---|
| HOLDERCIM Divisão Paraíso | Cantagalo - RJ | 413.166 | Licença Operação (1994) |
| VOTORANTIM | Cantagalo - RJ | 743.870 | Licença Operação (1998) |
| RIBEIRAO GRANDE | Ribeirão Grande - SP | 1.151.783 | Licença de Instalação |
| ITAMBÉ | Balsa Nova - PR | 711.544 | Licença de Instalação |
| RIO BRANCO | Rio Branco Sul – PR Itaperuçu - PR | 2.835.079 | Licença de Instalação |
| HOLDERCIM Divisao Ciminias | Pedro Leopoldo - MG | 1.618.058 | Licença Operação (1989) |
| CAUÊ | Pedro Leopoldo - MG | 1.479.101 | Licença Operação (1994) |
| SOEICOM | Vespasiano - MG | 1.133.470 | Licença Operação (1997) |
| TUPI | Carandaí MG | 536.600 | Licença Prévia (1997) |
| ITAU | Itaú de Minas - MG | 1.528.778 | Licença Prévia (1998) |

Fonte: SNIC (1998)² *apud* SANTI et al (1999).

² SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIA DO CIMENTO [SNIC]. Revista do SNIC. Relatórios Anuais. Rio de Janeiro: SNIC (1980-1998).

A queima de resíduos industriais em fornos de cimenteiras é limitada tanto em função das emissões de poluentes para atmosfera, quanto em decorrência da manutenção das características técnicas do cimento produzido, impondo assim sérias limitações em relação aos resíduos aceitos para serem co-processados. Muitos resíduos não têm sido aprovados para serem tratados por este processo, dentre eles os que contém compostos, tais como: dioxinas, organoclorados, precursores ou formadores de policlorados bifenilas (PCBs), explosivos, radioativos, hospitalares, agrotóxicos, pesticidas, resíduos com altos teores de cloro, enxofre e metais pesados (MENEZES et al., 2000).

Segundo Santi et al (1999), o interesse crescente das fábricas de cimento em empregar resíduos como combustíveis complementares, associado à demanda crescente por formas de destinação de resíduos ambientalmente mais aceitáveis fez com que os órgãos ambientais estaduais apresentassem propostas para a normalização, regulação e controle ambiental das atividades relacionadas à utilização de resíduos em fornos de clínquer. A Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente (FEEMA-RJ), o Instituto Ambiental do Paraná (IAP-PR), a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB-SP) e a Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM-MG), instituíram documentos normativos para regulação das atividades de co-processamento de resíduos.

As normas próprias que orientam as ações da FEEMA-RJ englobam a “*Diretriz de Implantação do Sistema de Manifesto de Resíduos Industriais*” de 27 de junho de 1985, os “*Padrões de Emissão de Poluentes do Ar para Processo de Destruição Térmica*”, de 31 de agosto de 1993, a “*Diretriz para Licenciamento de Processo de Destruição Térmica de Resíduos*”, de 14 de setembro de 1993, e a “*Diretriz de Destinação de Resíduos Industriais*”, de 29 de novembro de 1994. A CETESB-SP dispõe de documento normativo intitulado “*Procedimento para Utilização de Resíduos em Fornos de Produção de Clínquer*”, aprovado em outubro de 1997. O IAP-PR elaborou um documento próprio “*Normalização para Reaproveitamento ou Destruição de Resíduos em Fornos de Clínquer*” e a FEAM-MG, sob a forma de Deliberação Normativa, estabeleceu a COPAM n. 26 de 28 de julho de 1998 que “*dispõe sobre o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer*”.

c) Landfarming

Sistemas "*Landfarming*" são processos de tratamento de resíduos que, por meio de propriedades físicas e químicas do solo, e da intensa atividade microbiana existente neste meio, promovem a biodegradação, a detoxificação, a transformação e a imobilização dos constituintes dos resíduos tratados, minimizando os riscos de contaminação ambiental (ROCCA et al., 1993). Este sistema consiste em um método de tratamento onde o componente orgânico de um resíduo é degradado biologicamente na camada superior do solo (15-20 cm), sendo necessário o fornecimento adequado de oxigênio e nutrientes para os microrganismos aeróbios. Quando os resíduos são adicionados ao solo, acontecem os seguintes processos: degradação biológica, incorporação na matriz do solo, volatilização, percolação e lixiviação superficial.

Além disso, muitos processos bioquímicos acontecem no "*landfarming*", resultando na conversão de carbono a dióxido de carbono. O carbono remanescente é incorporado à massa celular e fixado ao solo como matéria orgânica natural melhorando assim a sua estrutura e fertilização. Com relação às substâncias não biodegradáveis tais como metais pesados, sais e areia, o "*landfarming*" age apenas como acumulador. Nesse caso, se a célula vier a ficar saturada dessas substâncias, deve-se raspar a camada reativa (15-20 cm) e enviá-la para um aterro industrial (AMARAL, 1986).

Marins e Mollica (1988) constataram em seu estudo sobre biodegradação de borras oleosas no solo, a importância da caracterização prévia quanto à fertilidade e condições físicas do solo receptor e dos teores de metais encontrados nas borras, pois segundo os pesquisadores os metais pesados presentes em concentrações inadequadas, atuam a nível enzimático inibindo o metabolismo microbiano, resultando na não utilização do óleo como fonte de carbono pelos microrganismos, e, por conseguinte a permanência do óleo no solo sem que ocorra a degradação desejada.

A Agência de Proteção Ambiental Americana - EPA (1983) citada por Rocca et al. (1993) destaca os seguintes aspectos positivos da adoção de sistemas de tratamento de resíduos no solo:

- a) Em curto prazo, os resíduos mantêm-se na superfície, o que possibilita correções de qualquer problema constatado;

- b) Em longo prazo, a manutenção é pequena já que os compostos orgânicos devem ser biodegradáveis e o acúmulo de metais se restringe à superfície;
- c) Muitos resíduos são passíveis de serem tratados a relativo baixos custos de implantação e operação, inclusive resíduos perigosos.

No Brasil, este sistema teve início no final dos anos 70 como alternativa para tratamento de resíduos oleosos em refinarias de petróleo. Segundo Amaral e Domingues (1990) em virtude do surgimento de legislações e normas ambientais a partir de 1979, a PETROBRÁS passou a estudar diversos sistemas a fim de dar um tratamento adequado aos seus resíduos, por fim optou pelo sistema de oxidação biológica em “*landfarming*”. O primeiro desses sistemas entrou em operação em 1982, na Refinaria Henrique Lage.

d) Compostagem

A compostagem como tratamento para resíduos da indústria petrolífera passou a ser visto como uma alternativa interessante para unidades de produção localizadas em locais distantes dos centros de tratamento, onde o custo com o transporte dos resíduos era considerado proibitivo.

Segundo Nordrum e Colaboradores (1992), a compostagem apresenta várias vantagens em relação aos outros métodos de tratamento, dentre as quais cita-se:

- a) O tratamento pode ser feito no próprio local de geração, evitando assim o custo de transporte;
- b) Os hidrocarbonetos contidos nos resíduos são destruídos, eliminando a responsabilidade a longo tempo;
- c) Requer muito menos área do que o tratamento por *landfarming*;
- d) Oferece um material estabilizado que pode ser usado no melhoramento do solo, evitando a acumulação de material tratado.

Como desvantagens deste processo, destaca-se a limitação quanto ao teor de óleos e graxas (< 25%), a necessidade de incorporar às massas de resíduos agentes expansores de volume, visto que os lodos de refinaria são tipicamente viscosos e impedem a passagem do ar em sua massa. A adição de nutrientes, também é necessária,

a fim de garantir condições adequadas para o desenvolvimento da atividade microbiana aeróbia.

Nordrum e Colaboradores (1992) após investigar o processo de compostagem em escala real em uma unidade de exploração da Chevron, em Utah (E.U.A.), concluíram que o processo é altamente eficiente, atingindo percentuais de remoção de 97% dos hidrocarbonetos de petróleo em 41 dias. Contudo, afirmaram que esta tecnologia tem se mostrado mais adequada para pequenas unidades de produção, distante dos centros de tratamento.

e) Reatores Biológicos

Na condução de bioprocessos, a utilização de biorreatores vem ao encontro da necessidade da manutenção das condições ótimas para a degradação de resíduos complexos, em intervalos de tempo cada vez mais reduzidos. Pioneira na utilização de biorreatores para o tratamento de borras de petróleo, a Refinaria Corpus Christi (Valero Refining Company – Texas) publicou um estudo econômico comparando o biotratamento à incineração, para uma capacidade de 2000 ton./ano de resíduos, em um sistema ainda não otimizado, e concluiu que o primeiro envolve menor custo. Mais uma vez, a alternativa biotecnológica demonstrou ser economicamente competitiva e tecnicamente viável, além de ser ambientalmente positiva (OOLMAN et al., 1996³ *apud* URURAHY et al., 1998).

FIELD e colaboradores (1991), avaliaram a eficiência da biodegradação dos compostos policíclicos aromáticos de um lodo de refinaria em um reator CSTR (*Continuous Flow Stirred Tank Reactor*), e constataram que na média, a eficiência de remoção dos HPAs foi maior que 93% e para o conteúdo total de óleos e graxas aproximadamente 73%. Com base nos resultados obtidos neste estudo, concluíram que este tipo de tratamento é uma tecnologia viável, e que quando operada adequadamente, pode satisfazer os limites de concentração fixados pela EPA para estes contaminantes.

No Brasil, há vários estudos em escala piloto em andamento, um deles foi desenvolvido por Ururahy et al. (1998), que teve como objetivo estudar a viabilidade de tratar borra oleosa, proveniente da Refinaria Duque de Caxias – REDUC (Rio de

³ OOLMAN, T. et al. Refinery uses bioslurry process to treat RCRA waste. *Hydrocarbons Processing*. Houston, v.75 n. 4 p. 71-76, April, 1996.

Janeiro), em um biorreator do tipo CSTR (*Continuous Flow Stirred Tank Reactor*), com capacidade para 9 litros, dotado de eficiente sistema de aeração. O processo foi conduzido em batelada, em função do elevado tempo de aeração e à temperatura controlada (30 °C). Foi empregado um consórcio de microrganismos provenientes da própria borra, previamente adaptado e estimulado, submetido a uma concentração de 5% (v/v) de resíduo.

Constataram-se neste estudo que os compostos parafínicos foram preferencialmente degradados aos policíclicos aromáticos, os quais por serem resistentes à degradação, tendem a diminuir a eficiência do processo, tanto no que diz respeito à qualidade do efluente final, quanto ao maior tempo de operação requerido para a ocorrência do seu consumo. Sendo assim, a otimização técnica e econômica do processo de tratamento como um todo, passa necessariamente, pela busca do aumento da velocidade e do grau de desaparecimento dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Atualmente, o processo continua sendo investigado, a fim de que possa, futuramente, ser submetido à ampliação em escala real.

f) Incorporação em Indústrias Cerâmicas

A partir de 1988, considerando a conveniência de racionalização de custos na área de tratamento de resíduos, passaram a ser estudados pela PETROBRÁS esquemas alternativos de disposição dos resíduos em outros processos industriais, como por exemplo, na indústria cerâmica. O emprego de resíduos oleosos em cerâmicas vermelhas (estruturais) vem sendo estudado sob a ótica mais moderna de reciclagem e reaproveitamento de resíduos ao invés da disposição no solo.

O uso desta técnica promove uma redução na quantidade de resíduos a serem dispostos e por outro lado constitui-se em uma fonte alternativa de matéria-prima de baixo custo para a indústria cerâmica. Contudo, tais processos devem vir sempre acompanhados de uma avaliação ambiental devido a possíveis impactos provenientes tanto da produção como da utilização deste material.

Segundo Amaral e Domingues (1990) a adição de resíduos oleosos na indústria cerâmica pode levar a incrementos de emissão de poluentes nas fases de secagem e queima. Na fase de secagem, os componentes mais voláteis dos resíduos podem se desprender da massa argilosa e serem emitidos para a atmosfera. Na fase de

queima, os hidrocarbonetos liberados são incinerados, não havendo emissão significativa destes para a atmosfera. Por outro lado, ocorre a geração de dióxido de enxofre (SO₂) devido à combustão do enxofre, elemento que normalmente encontra-se ligado aos hidrocarbonetos mais pesados do resíduo.

A avaliação ambiental da incorporação de um resíduo, denominado "borra de petróleo encapsulada", em cerâmicas argilosas foi estudada por Silva e Monteiro (2000) que constatou concentrações de alumínio e cromo acima dos limites definidos pela NBR 10.004 (Classificação de Resíduos) nos testes de lixiviação feito em tijolos confeccionados com misturas de 5% a 20% de uma borra oleosa encapsulada e, queimados a temperaturas de 850° C. Nos tijolos queimados a uma temperatura de 1100°C, somente o alumínio apresentou teores maiores que o estabelecido pela legislação. Já as análises da mistura gasosa decorrente da queima dos tijolos com resíduo demonstraram a presença dos gases dióxido de enxofre e metano e uma elevação das concentrações de monóxido de carbono e dióxido de carbono, quando comparadas aos valores obtidos através da queima dos tijolos sem incorporação do resíduo.

g) Aterros Industriais

Constitui-se uma técnica de disposição de resíduos industriais perigosos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores, se necessário (NBR 842, 1983).

Uma questão chave a ser considerada quando se decide optar por este tipo de tratamento é a periculosidade do resíduo. Caso o resíduo a ser disposto tenha características que lhe conferem periculosidade, algumas precauções são necessárias, incluindo cobertura da célula do aterro com uma camada de material impermeável, a fim de reduzir a infiltração de água da chuva, a drenagem de águas superficiais, o isolamento do contato dos resíduos com as águas subterrâneas, por impermeabilização do fundo do aterro com materiais impermeáveis, coleta e tratamento do percolado, bem como medidas de segurança necessárias a este tipo de empreendimento.

Segundo Price (1993) citado por Lange et al. (1998), na Europa as rotas mais utilizadas para tratamento e disposição dos resíduos industriais são: aterros industriais (70%), tratamentos físico-químicos (15%), lançamento no mar (10%) e incineração (5%). No Brasil estima-se que na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), cerca de 31% dos resíduos perigosos estejam sendo depositados em aterros industriais (HANNA, 1996).

h) Solidificação/Estabilização

“Nesta tecnologia, os resíduos tóxicos são misturados com materiais que tendem a criar uma matriz sólida altamente impermeável, dessa forma capturando ou fixando os resíduos dentro desta estrutura. Os mecanismos deste processo de captura ou fixação podem ser físicos ou químicos ou físico-químicos” (VISVANATHAN, 1996). Na aplicação da tecnologia de Solidificação/Estabilização vários agentes podem ser utilizados: cal, cimento, polímeros orgânicos, materiais termoplásticos, materiais absorventes, materiais cerâmicos, além do processo de vitrificação.

La Grega (1994) constatou que os agentes de estabilização tradicionais, como o cimento portland, o cimento pozolânico e a cal, possuem capacidade limitada para conterem os orgânicos na matriz estabilizada. Este fato limitava até pouco tempo o uso desta tecnologia aplicada para resíduos orgânicos. Por isso, agentes denominados complexos argilominerais têm sido recentemente empregados em conjunto com outros agentes de estabilização, de modo a confinar a parte orgânica do resíduo a ser estabilizado.

La Grega e Colaboradores (1990) avaliaram a estabilização de um lodo ácido proveniente de uma refinaria. O objetivo do estudo foi avaliar a performance de quatro diferentes tipos de misturas envolvendo dois tipos de adsorventes (bentonita e atapulgita) e dois tipos de aglomerantes (cinzas volantes e cal virgem + cimento). Em uma comparação entre as diversas razões de aglomerantes e adsorventes, a mistura de cinzas volantes e atapulgita mostrou ser a melhor de todas. O teor de COT (carbono orgânico total) no extrato lixiviado foi menor quando as cinzas volantes + cal virgem foram empregadas como agente aglomerante. Em relação aos adsorventes, constatou-se que: a) as misturas com atapulgita superaram as misturas com bentonita, revelando que argilas atapulgíticas têm maior afinidade com elementos orgânicos que as bentoníticas; b) os baixos teores de COT nos lixiviados só foram atingidos com o emprego de altos

níveis de atapulgita e; c) dentre os orgânicos presentes nos lodos ácidos de refinaria, os compostos fenólicos são os mais difíceis de imobilizar.

Morgan e Colaboradores (1984) estudaram a solidificação de cinco tipos de resíduos oleosos dispostos em uma refinaria de óleo desativada, em Dallas, Texas, U.S.A. Foram testados vários agentes aglomerantes secos disponíveis localmente, incluindo argila do próprio local, cimento, cinzas leves, cimento de alto forno, resíduos de cimento de alto forno, cal virgem, resíduos de cal virgem, calcário, areia e combinação destes. Os resultados dos testes revelaram que o cimento de alto forno e a argila seca foram os materiais mais recomendados para uso no processo de solidificação, considerando os custos e a resistência das misturas.

Resultados experimentais apresentados por Neder (1998) indicam que o método de encapsulamento com Complexos Argilo Minerai é eficaz na retenção de contaminantes orgânicos oleosos no solo, ou para imobilização dos mesmos antes da disposição em aterros, conforme demonstra os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização dos resíduos tratados (Tabela 5).

Tabela 5 - Eficiência de remoção de óleos e graxas nos resíduos encapsulados

| % de Complexo Argilo Mineral de Fabricação Nacional | OeG Lixiviado Resíduo Bruto média (mg/l) | OeG Lixiviado Resíduo Tratado média (mg/l) | OeG Solubilizado Resíduo Tratado média (mg/l) | % Redução do Extrato Lixiviado | % Redução do Extrato Solubilizado |
|---|--|--|---|--------------------------------|-----------------------------------|
| 15% CAM 158 | 63.860 | 22 | 108 | >99% | >99% |
| 25% CAM 158 | 63.860 | 6 | 10 | >99% | >99% |
| 15% CAM 159 | 63.860 | 36 | 43 | >99% | >99% |
| 25% CAM 159 | 63.860 | 4 | 3 | >99% | >99% |

Recentemente Braga et al. (2002) apresentaram uma proposta de metodologia experimental, que visa avaliar ambientalmente, o encapsulamento de resíduos oleosos proveniente das atividades de exploração e produção de óleo e gás, através de processos à base de cimento portland e a base de argilas naturais e modificadas. Segundo o pesquisador tais processos sob o aspecto de custo/benefício podem ser competitivos em

relação aos processos convencionais de destinação final de resíduos oleosos, tais como a incineração e o *landfarming*.

A tecnologia de solidificação/estabilização vem se tornando uma importante alternativa de tratamento face às cada vez mais restritas normas para disposição de resíduos perigosos em aterro, pois provê o melhoramento das características físicas e toxicológicas do resíduo, facilitando o seu gerenciamento de forma segura e eficaz. Além disso, o custo do processo de solidificação/estabilização tem sido considerado baixo em relação a outras técnicas de tratamento, fator este que tem impulsionado o desenvolvimento desta tecnologia nos últimos anos.

2.3 Tecnologias de Solidificação/Estabilização

2.3.1 Definições e Termos

Em gerenciamento de resíduos perigosos, os termos *Solidificação e Estabilização*, são normalmente usados para designar a tecnologia que emprega aditivos para reduzir a mobilidade dos poluentes, tornando o resíduo aceitável para disposição em aterros.

Barth et al. (1990) em seu livro *Stabilization and Solidification of Hazardous Waste* define a tecnologia de *Estabilização e Solidificação* como o processo de tratamento empregado para atingir um ou mais dos seguintes objetivos:

- a) Melhorar o manuseio e as características físicas dos resíduos, como na adsorção de líquidos livres;
- b) Reduzir a área superficial ao longo da massa de resíduo no caso de ocorrer perda ou transferência de contaminante;
- c) Limitar a solubilidade de qualquer constituinte perigoso do resíduo através de um ajuste de pH ou pelo fenômeno de adsorção.

Wiles (1987), em seu artigo *A Review of Solidification/Stabilization Technology*, descreve a tecnologia de *Solidificação/Estabilização* como “a tecnologia que emprega aditivos para alterar resíduos perigosos e transformá-lo em não perigosos ou aceitáveis para as normas de disposição vigente”.

Na literatura, vários termos são usados para descrever a tecnologia de *solidificação/estabilização* de resíduos perigosos, e o significado desses termos nem sempre são claros para o leitor. Alguns dos termos freqüentemente empregados pelos pesquisadores serão apresentados, com o objetivo de melhorar o nível de compreensão do leitor para as variações do processo.

Estabilização refere-se à técnica que reduz quimicamente o potencial de periculosidade de um resíduo por transformar o elemento para uma forma menos solúvel, móvel e tóxica (FREEMAN et al., 1995). Neste processo a natureza física e características de manuseio do resíduo não são necessariamente transformadas (EPA, 1999). O termo pode incluir a solidificação, e necessariamente o uso de uma reação química para transformar o componente tóxico para uma nova substância ou composto não tóxico. Processos biológicos, entretanto não são considerados (WILES, 1989).

Solidificação refere-se à técnica de encapsular resíduos perigosos dentro de um material com alta integridade estrutural (FREEMAN et al., 1995). É também descrito como um processo no qual materiais são adicionados ao resíduo para produzir um material sólido, não envolve necessariamente uma interação química entre os contaminantes e o aditivo solidificante (WILES, 1989). O produto da solidificação pode ter a forma de um bloco monolítico, de um material semelhante ao solo, de partículas granulares, ou outras formas físicas comumente consideradas “sólidas”. A solidificação pode envolver uma reação química entre o resíduo e o agente solidificante, ou simplesmente ocorrer através de processos físicos. A migração dos contaminantes é geralmente reduzida pelo decréscimo da área superficial exposta para lixiviação ou por revestimento do resíduo com materiais de baixa permeabilidade.

Encapsulamento é um processo que envolve o revestimento ou enclausuramento de uma partícula tóxica ou um aglomerado de resíduos com uma nova substância, isto é, com um aditivo solidificante (WILES, 1989). A solidificação quando aplicada para resíduos formados por partículas finas, tipicamente menor ou igual a 2mm, é chamado de *microencapsulamento*, de outra forma, quando aplicado para grandes blocos ou container de resíduos é chamado de *macroencapsulamento* (EPA, 1999).

Fixação Química implica na transformação de um resíduo tóxico para uma nova forma não tóxica. O termo tem sido usado de forma incorreta para descrever processos que não envolvem ligação química entre o elemento tóxico e o agente solidificante (WILES, 1989).

2.3.2 Processos de Solidificação/Estabilização

Barth et al. (1990) divide os processos de solidificação/estabilização em dois grandes grupos: inorgânicos e orgânicos. Segundo o autor os processos inorgânicos com cimento e pozolanas têm sido utilizados mais freqüentemente que as outras tecnologias. Os processos orgânicos com termoplásticos e polímeros orgânicos têm sido aplicados para resíduos perigosos específicos.

Wiles (1989) reporta que os principais processos inorgânicos utilizam como agente solidificante o cimento, a cal, os materiais pozolânicos, o gesso e os silicatos. E nos processos orgânicos os materiais até então experimentalmente testados, incluem resinas epóxi, poliéster, asfalto, poliolefinas (primariamente polietileno e polietileno-polibutadieno), e uréia-formaldeído. Combinações de ambos os processos, inorgânicos e orgânicos, têm sido usados, incluindo diatomáceas com cimento e poliestireno, poliuretano e cimento, e géis polímeros com silicatos, cal e cimento.

a) Processos Inorgânicos

S/E baseado em cimento

A S/E baseado em cimento é um processo no qual resíduos são misturados com cimento. É necessária a adição de água na mistura, caso esta não esteja presente nos resíduos, para garantir as reações de hidratação do cimento. Os resíduos são incorporados dentro da matriz e, em alguns casos, sofrem transformações físicas e químicas que reduzirão sua mobilidade na matriz de cimento-resíduo. Tipicamente, hidróxidos metálicos são formados, os quais são muito menos solúvel que outras espécies iônicas de metais. Pequenas quantidades de cinzas volantes, silicato de sódio, bentonita ou aditivos patenteados são freqüentemente adicionados ao cimento para melhorar o processo. O produto final pode variar de um material granular como solo para um sólido coesivo, dependendo da quantidade de reagente adicionado e do tipo e quantidade de resíduo. A tecnologia da S/E baseada em cimento tem sido aplicada para

resíduos de galvanização contendo vários metais, tais como cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco (BARTH et al, 1990; VISVANATHAN, 1996). Segundo Weitzman et al (1988)⁴ citado por Barth et al. (1990) estudos realizados sob o programa BDAT (*Best Demonstrated Available Technology*) em solos contaminados, apresentaram a S/E baseada em cimentos como eficaz para imobilização dos seguintes metais: arsênio, chumbo, zinco, cobre, cádmio, e níquel.

S/E baseado em materiais pozzolânicos

A S/E baseada em materiais pozzolânicos envolve silicatos e aluminosilicatos, onde não ocorre reação cimentícia isolada, mas substâncias em formas cimentícias que combinam com a cal ou cimento em água em temperatura ambiente. O primeiro mecanismo de contenção é o aprisionamento físico do contaminante na matriz pozzolânica. Exemplos de pozolanas comuns são cinzas volantes, pedra pomes e escória de alto forno. Pozolanas contendo quantidades significantes de silicatos distingue-se dos materiais à base de cal. O produto final pode variar de um material mole granulado fino para um material duro coesivo similarmente parecido com o cimento. Reações pozzolânicas são geralmente mais lentas que as reações cimentícias. Alguns dos resíduos que tem sido S/E com materiais pozzolânicos incluem borras oleosas, lodos de galvanização contendo vários metais (alumínio, níquel, cobre, chumbo, cromo e arsênio), resíduos ácidos e creosoto (BARTH et al., 1990).

b) Processos Orgânicos

S/E baseado em materiais termoplásticos

A S/E com termoplásticos é considerada um processo de microencapsulamento no qual os resíduos não reagem quimicamente com o material encapsulante. Nesta tecnologia, materiais termoplásticos tais como asfalto (betumem), polietileno, polipropileno e nylon podem ser usados para criar uma camada ou uma jaqueta sobre os resíduos (VISVANATHAN, 1996). O ligante asfáltico (betumem) pode ser aquecido antes e misturado com um resíduo seco, ou pode ser aplicado como uma mistura fria. Em último caso, a compactação pode ser usada para remover água adicional do

⁴ WEITZMAN, L.; HAMEL, L. E.; and BARTH, E. Evaluation of solidification/stabilization as a best demonstrated available technology. Proc. Of the 14th Annual Hazardous Waste Engineering Laboratory

agregado/partículas residuais circuncidantes. O betumem pode ter aplicação comercial para estabilizar/solidificar solos contaminados com óleos e gasolinas. Nesta aplicação, os solos contaminados com hidrocarbonetos são usados para diluir o betumem, o qual é então usado em pavimentações ou material de remendo para estradas. A consistência resultante variará dependendo da densidade do hidrocarboneto misturado ao betumem e da quantidade de agregados adicionados na mistura. O encapsulamento termoplástico pode também ser aplicado para lodos de galvanização, lodos de refinaria e de tintas contendo metais e orgânicos, cinzas de incineração, poeira de filtro, e resíduos radioativos (TITTLEBAUM et al., 1985⁵ citado por BARTH et al., 1990).

Silva (2001) investigou o uso do polietileno de baixa densidade (PEBD) como matriz de solidificação para metais pesados na forma de óxidos (cádmio, chumbo e zinco) e constatou que a imobilização de metais nas porcentagens de 10, 30 e 50% em massa foram satisfatórias. Segundo Visvanathan (1996) a maior vantagem do processo de encapsulamento está no alto grau de controle sobre a liberação de contaminantes para o ambiente, entretanto, o encapsulamento é considerado um processo de alto custo energético, sendo esta sua principal desvantagem.

S/E baseado em polímeros orgânicos

O processo de S/E com polímeros orgânicos depende da formação de um polímero para imobilizar o constituinte de interesse. A uréia-formaldeído é o polímero orgânico mais usado para este propósito. A polimerização orgânica tem sido usada primariamente para estabilizar/solidificar resíduos radioativos. Esta tecnologia é comumente aplicada em uma base limitada de resíduos perigosos tais como cloretos orgânicos, fenol, borra de tinta, cianetos e arsênio. Polimerização pode também ser aplicada para lodos de dessulfurização de gás combustível, lodos de galvanização, resíduos de bateria cádmio/níquel, lodos contaminados com cetona, e resíduos clorados depois de desidratados e secos (BARTH et al., 1990).

Conference, pp.542-557. EPA-600/9-88/021. U. S. EPA, Cincinnati, OH (1988).

⁵ TITTLEBAUM, M. E., CARTLEDGE, F. K., CHALASANI, D.; EATON, H. and WALSH, M. A procedure for characterizing interactions of organic with cement: effect of organics on solidification/stabilization. In: Proc. Of the Int'l Conference on New Frontiers for Hazardous Waste Management, pp. 328-336. U. S. EPA, Washington, D. C. (1985).

S/E baseado em argilas organofílicas

O uso de argilas organofílicas para estabilizar resíduos orgânicos antes da solidificação com cimento tem recebido cada vez mais atenção em anos recentes. A capacidade de interação entre argilas e orgânicos é conhecida desde os anos de 1930, de fato, esta característica tem sido explorada para remover gordura de lã, para adsorver corantes, para estabilizar metais e outros cátions em resíduos radioativos. O reconhecimento da atenuação da mobilidade de pesticidas e outros orgânicos tóxicos pelo solo provocaram a retomada do interesse pela interação entre os poluentes orgânicos e o solo, com enfoque na disposição de resíduos (TRUSSEL E SPENCE, 1994).

Investigações realizadas por Gibbons e Soudararajan, (1989)⁶ citado por BARTH et al., (1990), indicaram que estes aglomerantes organofílicos realmente interagem com resíduos orgânicos. Essa tecnologia parece ser muito promissora em termos de aglomerante para resíduos orgânicos. Entre os mecanismos químicos de interação estão a complexação, as pontes de hidrogênio, a capacidade de troca iônica, e a oxidação que produz um radical catiônico livre, no qual os produtos são estabilizados pela argila, e que age como um catalisador para a reação. Uma revisão detalhada a respeito dos mecanismos de interação entre os resíduos orgânicos e as argilas será abordada no *ítem 2.4* deste trabalho.

2.3.3 Vantagens e Desvantagens dos Processos de S/E

As vantagens e desvantagens da tecnologia de Solidificação/Estabilização variam de acordo com o tipo de processo empregado, dos aglomerantes, da característica do resíduo e de condições locais específicas (clima, localização geográfica, legislação), entre outros fatores (WILES, 1989).

As principais vantagens e desvantagens dos processos de solidificação/estabilização orgânicos e inorgânicos são descritas por Dyer & Mignoni em seu livro *Handbook of Industrial Residues*, 1983 e podem ser vistas na tabela 6:

⁶ GIBBONS, J. J. and SOUNDARAJAN, R. The nature of chemical bonding between organic wastes and organophilic binders, Part 2. Am. Lab. 21(7): 70-79 (1989).

Tabela 6 - Vantagens e desvantagens dos processos de S/E

| Processo | Vantagens | Desvantagens |
|---------------------|--|--|
| Baseado em Cimento | <ul style="list-style-type: none"> - Aditivos estão disponíveis por um preço razoável; - As técnicas de mistura de cimento são bem desenvolvidas; - Equipamentos são facilmente disponíveis; - O processo é razoavelmente tolerante a variações químicas nos lodos; - A resistência e a permeabilidade do produto final pode ser variada pelo controle da quantidade de cimento adicionada. | <ul style="list-style-type: none"> - As baixas resistências da mistura cimento-resíduo são frequentemente vulneráveis a soluções de lixiviações ácidas. Condições extremas podem resultar na decomposição de materiais fixos e acelerar a lixiviação de contaminantes; - Pré-tratamento, tipos de cimento mais caro, ou aditivos caros podem ser necessários para estabilização de resíduos contendo impurezas que afetem o endurecimento e a cura do cimento; - Cimento e outros aditivos aumentam consideravelmente o peso e o volume dos resíduos. |
| Baseado em Cal | <ul style="list-style-type: none"> - Os aditivos são geralmente muito baratos e amplamente disponíveis; - Os equipamentos requeridos para o processo são simples para operar e amplamente disponíveis; - As químicas das reações pozzolânicas são bem conhecidas. | <ul style="list-style-type: none"> - A cal e outros aditivos aumentam o peso e o volume dos resíduos; - As estabilizações de lodos são vulneráveis a soluções ácidas e problemas associados com contaminantes orgânicos podem afetar a cura e o endurecimento da matriz. |
| Termoplástico | <ul style="list-style-type: none"> - As taxas de migração de contaminantes são geralmente mais baixas que muitas outras técnicas; - O produto final é bastante resistente a maioria das soluções aquosas; - Materiais termoplásticos aderem bem a incorporação de materiais. | <ul style="list-style-type: none"> - Os equipamentos são caros e a habilidade no laboratório é geralmente requerida; - Lodos contendo contaminantes que volatilizam em baixas temperaturas devem ser processados cuidadosamente; - Materiais termoplásticos são inflamáveis; - Lodos úmidos devem ser secos antes, só então podem ser misturados com o material termoplástico; |
| Polímeros Orgânicos | <ul style="list-style-type: none"> - Somente pequenas quantidades de aditivos são usualmente requeridas, para fazer a mistura proposta; - A técnica pode ser aplicada para qualquer um dos dois: lodo seco ou úmido; - O produto final tem uma densidade baixa comparada com outras técnicas de fixação; | <ul style="list-style-type: none"> - Os contaminantes são presos em uma matriz-resina solta como produto final; - Os catalisadores usados no processo uréia-formaldeído são ácidos fortes. Muitos metais são extremamente solúveis em baixo pH e podem escapar na água não sendo presos na massa durante o processo de polimerização. - Alguns polímeros orgânicos são biodegradáveis; |
| Encapsulamento | <ul style="list-style-type: none"> - Muitos contaminantes solúveis são totalmente isolados do ambiente; - Usualmente um segundo recipiente não é requerido, devido aos materiais de cobertura serem fortes e quimicamente inertes; | <ul style="list-style-type: none"> - Os materiais usados são frequentemente caros; - Geralmente requerem equipamentos especializados e tratamento térmico para formar a sobrecapa; - O lodo tem de ser seco antes do processo ser aplicado. |

2.3.4 Tipos de Procedimentos

Há vários esquemas de processos para as diferentes técnicas de S/E resíduo, os quais merecem considerações (WILES, 1989; NEDER, 1998). Estes incluem:

“In Drum” – Neste processo, os agentes solidificantes são adicionados aos resíduos estocados em tambores ou outro container qualquer. Depois das etapas de mistura e cura, a matriz resíduo-agente solidificante é normalmente disposta em aterro no próprio tambor.

“In Plant” – refere-se ao processo realizado em uma planta de tratamento projetada especificamente para solidificar e estabilizar um determinado volume de resíduo. O processo pode ser conduzido dentro da própria indústria geradora de resíduo, ou ser processada em uma planta projetada para solidificar e estabilizar resíduos gerados em fontes externas.

“Mobile-Plant” - refere-se ao processo de solidificação realizado em um equipamento móvel ou facilmente transportado de um lugar para outro.

“In Situ” - refere-se à adição de agentes solidificantes diretamente em uma lagoa ou por meio de injeção de materiais solidificantes ou estabilizantes no subsolo, para promover a solidificação e estabilização de lodos e solos contaminados. Este tipo de processo tem sido considerado uma tecnologia de remediação de solos contaminados.

2.3.5 Fatores que Influenciam a Escolha da Tecnologia de S/E

Dentre os fatores que podem influenciar a seleção da tecnologia, projeto, implementação e performance do processo e produto da solidificação, pode-se citar como principais: a) objetivo do tratamento; b) característica dos resíduos; c) tipo do processo requerido, além de outros fatores específicos tais como: legais, econômicos, climáticos e hidrogeológicos (FREEMAN et al., 1995; WILES, 1989).

a) Objetivo do Tratamento

No processo de Solidificação/Estabilização aplicado aos resíduos perigosos, há pelo menos três níveis de tratamento, para o qual pretende-se atingir. No nível I, o objetivo é a remoção de líquido livre do resíduo, a fim de torná-lo aceitável pelas normas vigentes para disposição em aterro. No entanto, se a solidificação não for evidente, o produto pode ser submetido a um teste de compressão como comprovação de que a solidificação ocorreu. Para o nível II de tratamento, o objetivo é fazer com que o resíduo se enquadre dentro das regras para disposição no solo. Até o momento a única restrição é que o resíduo não contenha líquido livre, no entanto ao passo que as normas para disposição estão se tornando cada vez mais exigentes, se for determinado que um resíduo não satisfaz as condições para disposição este será banido, a menos que este seja tratado para remover as características inaceitáveis. Para o nível III de tratamento, o objetivo é transformar um resíduo classificado originalmente como perigoso em não perigoso e, portanto aceitável para disposição em aterros de resíduo não perigosos (WILES, 1989).

b) Característica dos Resíduos

A característica dos resíduos está entre os mais importantes fatores que afetam o processo de solidificação/estabilização. Pequenas quantidades de alguns compostos podem reduzir seriamente a resistência, e as características (durabilidade e permeabilidade) do resíduo solidificado.

Segundo Neder (1998), as características do resíduo, tais como o seu conteúdo orgânico, conteúdo inorgânico, viscosidade, tamanho e distribuição das partículas podem afetar a qualidade do produto final solidificado.

A incompatibilidade entre o agente solidificante e o resíduo pode inibir as reações necessárias para o processo de tratamento, como é o caso de resíduos com alto conteúdo de solventes orgânicos e os processos de solidificação com agentes inorgânicos (Tabela 7).

Tabela 7 - Compatibilidade entre categorias específicas de resíduos e as técnicas de Solidificação/Estabilização disponíveis

| Compostos presentes nos Resíduos | Tipos de Tratamento de Solidificação/Estabilização | | | |
|---|---|---|---|--|
| | Baseado em Cimento | Baseado na Cal | Solidificação com Termoplásticos | Polímeros Orgânicos |
| Solventes Orgânicos e Óleos | Impedem a cura e podem escapar na forma de vapor | Impedem a cura e podem escapar na forma de vapor | Orgânicos podem vaporizar-se com o calor | Podem retardar o endurecimento do polímero |
| Sólidos Orgânicos (plásticos, resinas e alcatrão) | Bom – em geral incrementam a durabilidade | Bom – em geral incrementam a durabilidade | Possível uso como agente ligante | Podem retardar o endurecimento do polímero |
| Resíduos Ácidos | Ácidos são neutralizados | Compatível | Pode ser neutralizado antes da incorporação | Compatível |
| Oxidantes | Compatível | Compatível | Pode causar colapso da matriz, fogo. | Pode causar colapso da matriz |
| Sulfatos | Pode retardar a cura do cimento | Compatível | Pode desidratar e rehidratar causando divisão | Compatível |
| Halogênios | Facilmente lixiviado do cimento; pode retardar a cura | Facilmente lixiviado do cimento; pode retardar a cura | Pode desidratar | Compatível |
| Metais Pesados | Compatível | Compatível | Compatível | pH ácido solubiliza metais hidróxidos |
| Materiais Radioativos | Compatível | Compatível | Compatível | Compatível |

Fonte: (MALONE et al., 1982⁷ apud WILES, 1989)

Mesmo assim, pesquisadores tem relatado a imobilização eficiente de compostos orgânicos (solventes e óleos) através de reações com materiais pozolânicos e cimento. Resíduos tais como, lodos de galvanização, resíduos fenólicos e borras oleosas de refinarias de petróleo têm sido testados (VIPULANANDAN e KRISHAN, 1990; ARAFAT et al., 1990; POLLARD et al, 1991; LAGREGA et al., 1990; MORGAN et al., 1984). Entretanto, resíduos orgânicos contendo grupos funcionais de ácidos carboxílicos e hidroxil, tais como resíduos biológicos, borras de tinta e alguns solventes retardam ou inibem completamente as reações cimentícias ou pozolânicas responsáveis pela solidificação (WILES, 1989; VIPULANANDAN e KRISHANAN, 1990).

⁷ P. G. MALONE, L. W. JONES, and R. J. LARSON. *Guide to the Chemically Stabilized and Solidified Waste, SW-872*, U.S.EPA Office of Water and Waste Management, Washington, D.C., september, 1982.

Características físicas do resíduo e de seus agentes solidificantes também são importantes. O tamanho e a forma das partículas do resíduo e do aglomerante empregado pode desempenhar um papel importante na performance do processo de tratamento. A viscosidade da mistura pode variar com o tamanho e a forma das partículas e afetar a quantidade de água disponível para a reação. A proporção água/mistura também é importante para produzir uma mistura com resistência aceitável. O tipo, a forma e a duração da mistura também podem afetar a resistência do produto final, retardando ou acelerando o tempo de cura (WILES, 1989).

c) Tipo de Procedimento e Processo Requerido

O tipo de procedimento escolhido (*in drum, in plant, mobile plant e in situ*) e condições de processamento específicas (forma de mistura, transporte, localização e estocagem dos resíduos tratados) são importantes fatores a serem considerados na avaliação e seleção da tecnologia de solidificação/estabilização.

2.4 Estabilização de Resíduos Orgânicos em Argilas

Investigações de materiais argilosos em diferentes campos tem evidenciado interações importantes entre componentes fundamentais das argilas com compostos orgânicos (GRIM, 1968). As argilas têm sido empregadas com frequência em diversos processos industriais, tais como no tratamento de água, na remoção de materiais corantes dissolvidos em óleos minerais, vegetais e animais, no refino de óleos e outros.

O interesse pelo uso de argilas no tratamento de resíduos contendo elementos orgânicos surgiu a partir das observações sobre o comportamento de poluentes em sistemas aquáticos (BOYD, 1988⁸ *apud* NEDER, 1998). A utilização da argila como agente solidificante no tratamento de resíduos, passou a ser investigada a partir da constatação de que os processos clássicos de S/E a base de cimento e cal, não eram eficientes no tratamento de resíduos com alto conteúdo de orgânicos (LA GREGA, 1994; FREEMAN et al., 1995).

⁸ BOYD, S. A ; LEE, J. F. and MORTLAND, M. M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. Nature 133 (26): 345-347, 1988.

Freeman et al. (1995), sumariza as principais interferências que podem ocorrer no processo de S/E à base de cimento com resíduos orgânicos. Entre os mecanismos físicos que podem interferir com o processo, incluem a mistura incompleta devido à presença de alto conteúdo de água e agentes químicos orgânicos, resultando na umidade parcial da mistura ou na cobertura das partículas de resíduos aglomeradas em torrões, impedindo a reação com os agentes solidificantes. Resíduos com alto conteúdo de argila podem agrupar-se, interferindo com a uniformidade da mistura, além disso, a superfície da argila pode adsorver reagentes-chaves, interrompendo a polimerização química dos agentes solidificantes. Resíduos com alto conteúdo de orgânicos hidrofílicos também podem interferir com as reações de solidificação por destruir a estrutura gel necessária para o processo a base de cimento. Mecanismos químicos também podem interferir com a S/E em processos a base de cimento, por meio de adsorção química, complexação, precipitação e nucleação. Alguns orgânicos problemáticos incluem os óleos e graxas e os fenóis (ARAFAT et al., 1990; VIPULANANDAM e KRISHNAN, 1990).

Por este motivo, pesquisas recentes têm explorado o uso de materiais adsorventes para ajudar a reduzir a lixiviação de alguns contaminantes quando solidificados. Sob este sistema o sorbente com o contaminante adsorvido pode ser incorporado dentro de uma matriz cimentícia. Materiais tais como resinas de troca iônica, argilas e zeólitas podem ser classificadas como sorbentes. A adsorção permite o uso combinado de agentes estabilizantes para ajudar a imobilizar compostos presentes em resíduos tóxicos tais como óleos, os quais não são facilmente estabilizados sob condições normais (WILES, 1987).

MONTGOMERY et al. (1991)⁹ citado por TRUSSEL e SPENCE (1994), estudaram o efeito de compostos orgânicos em matrizes de cimento na presença e na ausência de argila, e compararam os efeitos de uma argila não modificada com uma argila modificada com sais quaternários de amônia. Constataram que na ausência de argila o 3-clorofenol inibiu a hidratação do silicato tricalcio (Ca_3SiO_5) em altas doses e causou um incremento na formação de etringita. Entretanto, a adição de uma argila organofílica contornou esta interferência para resíduos contendo até 15% de orgânicos.

⁹ MONTGOMERY, D. M.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R.; TARLING, S. E.; BARNES, P.; and HENDERSON, E. Treatment of organic contaminated industrial waste using cement-based stabilization/solidification II. Microestrutural analysis of organophilic clay as presolidification adsorbent. Waste Management. Res.9: 113-125 (1991).

Passos e Neder (2001), estudaram a viabilidade técnica do processo de encapsulamento com complexos argilominerais para três tipos de resíduos (A, B e C) da indústria petroquímica, e constataram que nem todos os extratos lixiviados obtidos a partir do ensaio de TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) para os resíduos tratados apresentaram concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental, embora os resultados indiquem a redução significativa do potencial de risco para contaminação do ambiente. Para o resíduo (A) contendo 3,4 dicloroanilina os melhores resultados foram obtidos com o pregel orgânico a 50%, onde pode ser observada uma redução de 88% da 3,4 dicloroanilina disponível para lixiviação. Os melhores resultados para o resíduo (B) foram obtidos com o complexo argilomineral S-40 em pregel aquoso a 50% onde pode ser observada uma redução em média de 99,2% do 1,1,2-tricloroetano, 99,7% para o 1,2-dicloroetano e 99,5% para o 1,2-dicloroetano, disponível para lixiviação. Para o resíduo (C) os melhores resultados foram obtidos como complexo argilomineral S-40 a 30%, reduzindo em 30% a concentração de 2,4 DNT disponível para a lixiviação.

Gitipour e Colaboradores (1997) investigaram as interações entre argilas e compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) presentes em um solo contaminado. O estudo avaliou a capacidade de adsorção de dois tipos de bentonita (ordinária e organofílica), como pré-tratamento antes do processo de solidificação/estabilização a base de cimento. Considerando as amostras solidificadas somente com a adição de cimento, verificou-se um quase imperceptível melhoramento (14%) na imobilização dos compostos BTEX na mistura. Resultados similares foram obtidos para as amostras solidificadas com bentonita ordinária, indicando uma redução de 16% sobre as amostras de solo contaminadas. No entanto, amostras preparadas com bentonita organofílica imobilizaram em média 81, 87 e 92% dos compostos BTEX para as respectivas razões bentonita/solo contaminado 8, 15 e 30%.

Vários estudos têm fornecido informações fundamentais a respeito do comportamento de contaminantes orgânicos na presença de argilas organofílicas, e estes fornecem evidências encorajadoras de que estas argilas reagem quimicamente com os orgânicos e reduzem as interferências com o processo de hidratação com o cimento (BOYD et al., 1991; GITIPOUR et al., 1997; NEDER, 1998).

2.4.1 Princípio de Fixação

Vários mecanismos ou combinações de mecanismos são responsáveis pela adsorção de compostos orgânicos em argilas. Estes incluem a adsorção física, a adsorção química, a formação de pontes de hidrogênio, entre outros mecanismos complexos. Na prática nem todos os mecanismos ocorrem simultaneamente, entretanto, dois ou mais dos mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo, dependendo da natureza do grupo funcional orgânico e da acidez do sistema (GITIPOUR et al., 1997).

Segundo Boyd et al. (1991), a sorção de contaminantes orgânicos não iônicos (nonionic organic contaminants - NOCs) da água pelos solos e sedimentos é controlado predominantemente pela fração de matéria orgânica presente neste solo ou sedimento. A fase mineral do solo tende a ser extremamente hidratada na presença de água. A adsorção preferencial da água pelos minerais desativa estas superfícies como adsorventes para os NOCs, o qual não podem efetivamente competir com a água pelos sítios de adsorção. Como resultado, NOCs em sistemas água-solo interagem primariamente com a fase orgânica, e a imobilização dos NOCs pelo solo é extremamente correlacionada com o conteúdo de matéria orgânica do solo.

2.4.2 Conceito Teórico de Adsorção

A adsorção difere dos processos mais usuais de absorção pelo grau de homogeneidade que existe em equilíbrio na fase para a qual as moléculas são transferidas. Na absorção as moléculas estão uniformemente misturadas até em escala molecular. Na adsorção, por outro lado, as moléculas estão regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos microporos que permeiam a estrutura sólida.

Foust et al (1982) define o fenômeno da adsorção como “uma transferência física de um soluto para uma superfície sólida, onde o soluto fica retido em consequência de interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na superfície do sólido ou nos poros do sólido. O processo é muitas vezes reversível de modo que uma modificação na pressão ou na temperatura pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido”.

Para Conner (1990) a adsorção ocorre quando forças coesivas nas superfícies sólidas estão desequilibradas. Para o autor a capacidade de adsorção de um material ou sistema está diretamente relacionada com a sua área superficial, a qual gira em função de ambos, o tamanho e forma das partículas e da porosidade. O fenômeno em geral é reversível, mas a facilidade da dessorção varia com a natureza da superfície sólida, e depende de fatores tais como concentração e pH.

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser forte ou fraca. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte e passa a ser conhecida como adsorção química ou quimiossorção. Se a ligação é fraca, ao nível das forças de Van der Waals, a adsorção é conhecida como adsorção física ou fisissorção (KUHNNEN, 1995).

a) Adsorção Química ou Quimiossorção

Droguett (1983) refere-se à adsorção química como o tipo de adsorção que requer uma interação química, onde os elétrons envolvidos entre o soluto e o sorvente experimentam um reordenamento e os orbitais respectivos trocam de forma ou grau de ocupação, de modo semelhante a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido das correntes químicas envolvidas, covalentes ou iônicas, pode ser só uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. A intensidade envolvida na quimiossorção pode alcançar níveis distintos segundo o grau de intercâmbio eletrônico entre o adsorbato e o adsorvente.

O compartilhamento de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente está restrito a formação de uma monocamada e resulta na liberação de uma quantidade de calor que é aproximadamente igual ao calor de reação.

b) Adsorção Física ou Fisissorção

A adsorção física corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre as moléculas do soluto e os átomos superficiais do sólido. Origina-se por atração entre dipolos permanentes induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals e pode-se considerar a condensação gasosa na superfície do sólido, semelhante à condensação de um vapor (DROGUETT, 1983).

Durante o processo de adsorção, uma quantidade de calor, descrito como calor de adsorção, é gerado. Uma vez que a quantidade de calor gerado pela adsorção física é aproximadamente igual ao calor de condensação, a adsorção física é freqüentemente descrita como um processo de condensação. A quantidade de material fisicamente adsorvido aumenta com o decréscimo da temperatura de adsorção. A natureza da força pela adsorção física é tal que múltiplas camadas do adsorbato acumularão sobre a superfície do adsorvente.

Kuhnen (1995) sumariza as principais características das reações envolvendo a quimissorção e a fisiossorção (Tabela 8).

Tabela 8 - Características que identificam o tipo de adsorção (química ou física)

| Adsorção Química ou Quimiossorção | Adsorção Física ou Fisiossorção |
|--|--|
| 1. Fenômeno que ocorre por forças químicas que conduzem a ligações que são eletrostáticas ou que envolvam compartilhamento de elétrons; | 1. Fenômeno reversível que ocorre por forças entre as moléculas do sólido e as espécies a ser adsorvida; |
| 2. Caso haja na superfície de um material, átomos que podem não estar ligados completamente com os vizinhos, sobrando valências livres, depende das condições térmicas, poderá haver formação de ligações químicas entre as valências livres; | 2. As forças que envolvem este fenômeno são de Van der Waals, logo são forças relativamente fracas e geralmente mais fáceis de serem revertidas; |
| 3. Há uma interação química entre o sólido e a substância adsorvida; | 3. O calor liberado por um mol de soluto adsorvido é geralmente na região de 2 a 6 kcal/mol, mas as vezes ocorre até na faixa de 20 kcal/mol. A magnitude do calor de adsorção é um dos melhores critérios de diferenciação; |
| 4. São encontrados grandes valores para o calor de adsorção, raramente é menor que 20 kcal/mol; | 4. A quantidade de material fisicamente adsorvido aumenta com o decréscimo da temperatura de adsorção; |
| 5. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície, mas especialmente para centros ativos, logo as forças de quimiossorção são bem mais específicas e a atração química entre o sólido e as moléculas de fluido saturam-se quando todos os centros ativos estiverem ocupados; | 5. O equilíbrio entre a superfície sólida e as moléculas do fluido é rapidamente alcançado; |
| 6. Não se prolonga além da primeira camada, mas é possível que depois se dê adicionalmente adsorção física; | 6. As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície; |
| 7. Devido à alta energia de ativação, a temperatura auxilia o processo de adsorção. | 7. É limitado apenas o número de moléculas que se pode encaixar na camada – não se limita a uma monocamada, até que a concentração da fase adsorvida seja igual a do fluido; |
| | 8. Ao assegurar uma concentração suficiente no fluido, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até terem se acumulado várias camadas de moléculas sobre a superfície do sólido. |

2.4.3 Propriedades Adsorptivas dos Argilominerais

A natureza coloidal das argilas confere a estes materiais propriedades adsorptivas. Características tais como capacidade de troca catiônica, e área superficial também desempenham um papel fundamental nas características de adsorção dos argilominerais. A remoção de compostos orgânicos pelos argilominerais segue a seguinte ordem: compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados, aromáticos, naftênicos e parafínicos (GUARIDO, 2002).

a) Capacidade de Troca Iônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um aluminossilicato é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais. A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material. A tabela 9 mostra a variação da capacidade de troca de alguns argilominerais, determinada pelo método de saturação com o cátion amônio.

Tabela 9 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos determinado pelo método direto de saturação com cátion amônio

| Argila | CTC (meq/100g argila) |
|-----------------------------|-----------------------|
| Caulinita | 3-15 |
| Haloisita 2H ₂ O | 5-10 |
| Haloisita 4H ₂ O | 10-40 |
| Ilita | 10-40 |
| Clorita | 10-40 |
| Sepiolita - atapulgita | 20-35 |
| Esmectita | 80-150 |
| Montmorilonita | 80-200 |
| Vermiculita | 100-150 |

Fonte: Gomes (1986)¹⁰ *apud* Aguiar e Novaes (2002)

¹⁰ GOMES, C. F. Argilas – O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1986

A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na intercâmara, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado, enquanto na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa.

b) Área Específica da Superfície

A área específica é definida como a área da superfície externa total do material, incluindo os poros, por unidade de massa. A cinética de todos os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” depende diretamente da área específica do reagente sólido. No caso dos aluminossilicatos, a área específica é avaliada normalmente através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura do N₂ líquido (-195,80°C). Dessa forma, é possível acompanhar as modificações texturais ocorridas nos sólidos com o equacionamento adequado dado. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é função da quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa, à temperatura constante. Os dois modelos clássicos utilizados no cálculo da área específica são: o modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller), desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química. Além destes modelos, costuma-se também empregar o modelo BJH (Barrett, Joyner e Halenda). Este modelo é comumente empregado para o levantamento do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros com a área específica. A tabela 10 apresenta os valores da área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET.

Tabela 10 - Área específica de alguns aluminossilicatos pelo método BET

| Argila | Área Específica (m ² /g de argila) |
|-------------------------------------|--|
| Caulinita de elevada cristalinidade | > 15 |
| Caulinita de baixa cristalinidade | > 50 |
| Bentonita | 74,5 |
| Haloisita 2H ₂ O | > 60 |
| Ilita | 50-100 |
| Montmorilonita | 150-800 |
| Mordenita | 340 |
| Zeólita | 300-800 |

Fonte: Gomes (1986) *apud* Aguiar e Novaes (2002)

c) Estrutura Cristalina

A relação entre as propriedades adsorptivas e os argilominerais pode ser melhor explicada através da estrutura cristalina própria de cada mineral. As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado).

Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons oxigênio e por íons hidroxila, os quais possuem em seu centro geométrico (octaedro ou tetraedro) pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com um certo grau de substituição isomórfica. Essas substituições isomórficas são responsáveis pelo excesso de cargas elétricas negativas na superfície das plaquetas.

Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (formas trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas). Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar camadas hexagonais contínuas (Figura 2a-b):

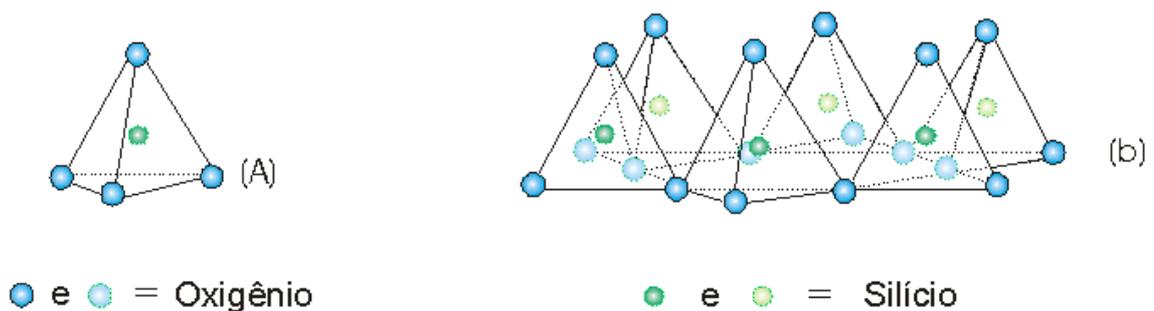


Figura 2 - Grupo tetraédrico (a) e lâmina tetraédrica (b)

Os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas (Figura 3a-b); essas camadas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente.

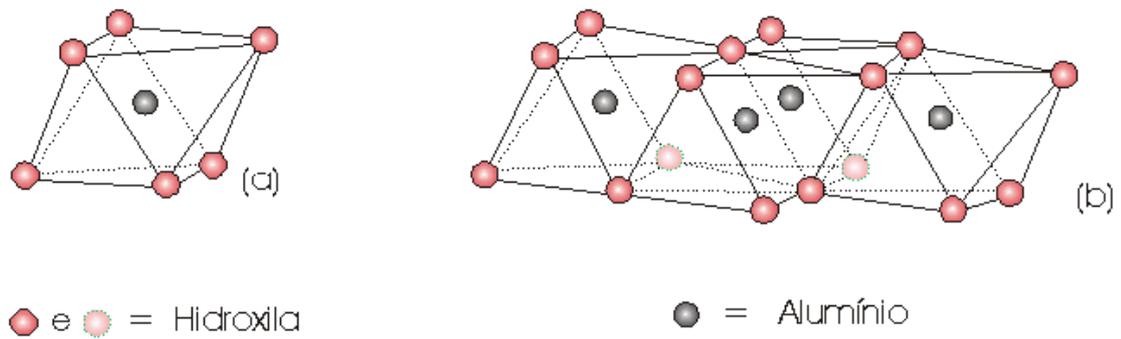


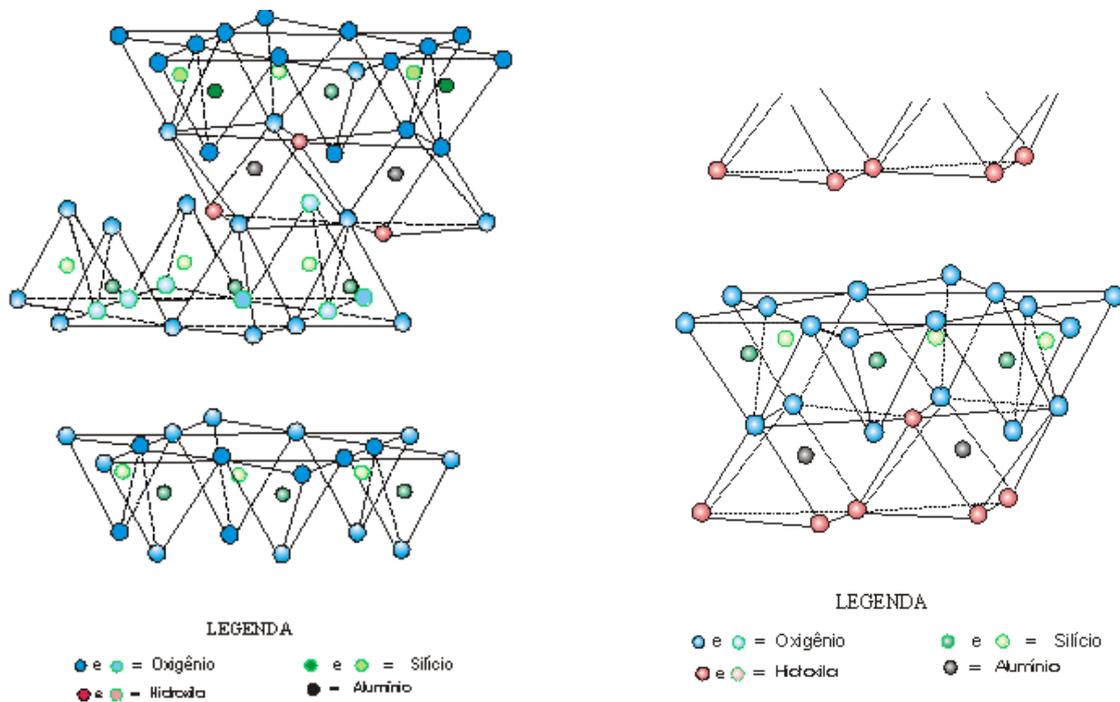
Figura 3 - Grupo octaédrico (a) e lâmina octaédrica (b)

As lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; c) camadas 2:2 ou 2:1:1. A figura 4 mostra estruturas de argilominerais pertencente à família 1:1 (caulinita) e 2:1 (esmectita).

As ligações entre os íons dentro das lâminas são fortes, porém as ligações das folhas entre si são mais fracas. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria das partículas dos argilominerais.

Não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Os fatores que controlam as propriedades de uma determinada argila são: composição mineralógica; distribuição granulométrica das partículas; teor de eletrólitos, dos cátions trocáveis e dos sais solúveis; natureza e teor dos componentes orgânicos; características texturais dos depósitos argilosos, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silicificação e outros.

As argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros e abertura de poros variando de 4 a 18 Å, o que permite a adsorção de moléculas de diversos tamanhos.



2:1 esmectita

1:1 caulinita

Figura 4 - Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila

Esmectita

Mineral do grupo filossilicato, que inclui: montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita e hectorita. Estas e muitas outras espécies menos comuns são diferenciadas pela variação na composição química, envolvendo substituição do Al por Si em sítios catiônicos tetraédricos, e Al, Fe, Mg e Li em sítios catiônicos octaédricos. A esmectita possui carga negativa, balanceada por Na, Ca, Mg e, ou H adsorvido externamente sobre a superfície interlamelar (ODOM, 1984).

A composição teórica é dada pela fórmula $2Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot 2H_2O \cdot (nH_2O)$. A ocorrência natural é na forma de partículas muito menores que as da illita e da caulinita (GRIM, 1968).

A estrutura da rede cristalina da esmectita é similar à mica, mas elas diferem das micas nas ligações fracas entre as camadas, devido à substituição química interna. Somente nas esmectitas, os cátions trocáveis estão na intercamada, e os cátions hidratáveis, na superfície. As esmectitas consistem de camadas com átomo de oxigênio de cargas negativas com as quais muitos tipos de cátions trocáveis são fixados em posição específica. Como consequência apresentam uma excelente clivagem e espaço suficiente para a presença de água e cátions metálicos trocáveis entre as camadas.

Ilita

Agrupam espécies do tipo muscovitas e biotitas. As substituições ocorrem praticamente na camada tetraédrica; aproximadamente 15% de silício (Si^{+4}) são substituídos por alumínio (Al^{+3}). O excesso de carga na substituição tetraédrica ocorre próximo a superfície da unidade. Entretanto, as forças na intercamadas são mais fortes que na montmorilonita e as camadas unitárias estão firmemente em cada posição. A troca deficiente na ilita é balanceada por íons K^+ na qual age como ponte entre a camada unitária. Por isso, a expansão da rede cristalina sob hidratação é limitada, causando um aumento no tamanho de partícula inerente do mineral e um decréscimo na capacidade de troca comparado a montmorilonita (GRIM, 1968).

Com estrutura complexa, $\text{K}_y\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)\text{O}_{10}$ com y entre 0,5 e 0,75, a ilita não é facilmente representada por uma fórmula estrutural simples e estequiométrica. A composição mássica média de uma ilita contém 8,14% de K_2O ; 35,25% de Al_2O_3 ; 51,94% de SiO_2 e de 4,67% de H_2O , onde o valor de y na fórmula estrutural é de $2/3$ (OCCELLI e TINDWA, 1983).

Caulinita

A estrutura é composta de uma única camada de sílica tetraedra e uma única camada octaedra de alumínio combinadas em uma unidade tal que os tipos de sílica tetraedro e uma das camadas de octaedros forma uma camada comum. As cargas dentro da unidade estrutural são balanceadas.

A fórmula estrutural é $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$, e a composição teórica expressa em óxidos é SiO_2 , 46,54%; Al_2O_3 , 39,50%; H_2O , 13,96%. As análises de muitas amostras de caulinita têm revelado que há pouca substituição dentro da rede cristalina (GRIM, 1968).

Capítulo 3

3 Materiais e Métodos

O interesse pela pesquisa sobre a eficiência dos processos de solidificação/estabilização aplicados aos resíduos sólidos industriais perigosos surgiu de uma parceria firmada em dezembro de 2001 entre o Laboratório de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Sanitária - UFSC e a Empresa Momento Engenharia Ambiental Ltda, responsável pelo gerenciamento do Aterro Sanitário e Industrial de Blumenau.

Diversos resíduos industriais ingressam diariamente no aterro, os quais, em função de sua periculosidade e de suas características físicas, recebem um tratamento a base de aglomerantes hidráulicos e materiais adsorventes (Cal, Cimento, Argila e Bentonita) antes da sua disposição em aterro, a fim de melhorar suas características de manuseio e reduzir sua periculosidade. No entanto, o desenvolvimento de novas técnicas de solidificação/estabilização aplicada para diversos tipos de resíduos industriais, sobretudo os resíduos perigosos (Classe I) constiuí-se um desafio para a empresa, uma vez que a cada dia surgem novos resíduos a serem tratados e dispostos.

Após uma visita às instalações do Aterro Sanitário e Industrial de Blumenau, constatou-se o ingresso de uma quantidade expressiva de resíduos oleosos, provenientes das diversas bases operacionais da PETROBRÁS localizadas na Região Sul. O ingresso deste tipo de resíduo denominado comumente de “borra de petróleo” não acontece de forma contínua, no entanto a grande quantidade de resíduos que são tratados e dispostos no Aterro durante a fase de limpeza dos tanques de armazenamento tanto do petróleo cru como de seus derivados, requer uma atenção especial por parte da empresa que gerencia o Aterro, uma vez que tais resíduos são considerados perigosos necessitando de cuidados especiais antes da disposição em células de aterro.

Após um extenso estudo bibliográfico das técnicas de solidificação/estabilização aplicadas a resíduos com alto conteúdo de orgânicos, sobretudo óleos e graxas, constatou-se a eficiência de retenção de contaminantes orgânicos utilizando como agentes solidificantes argilas naturais, argilas modificadas e a combinação destes com a cal e o cimento.

Com base nestes estudos, decidiu-se avaliar as propriedades encapsulantes de dois materiais argilosos que já vinham sendo utilizados como agentes solidificantes no Aterro Sanitário e Industrial de Blumenau: Solo argiloso disponível nas proximidades do local de disposição; e uma bentonita comercial. O estudo passou a ser desenvolvido após a coleta do resíduo, e dos materiais argilosos cedidos pela própria empresa.

As seguintes etapas foram estabelecidas para avaliação da eficiência da técnica de solidificação/estabilização proposta:

1º Etapa – Caracterização do resíduo industrial, e dos agentes solidificantes;

2º Etapa – Definição de uma razão de mistura que proporcione a retenção eficiente dos contaminantes frente aos ensaios de lixiviação (NBR 10.005);

3º Etapa – Avaliação do comportamento dos contaminantes presentes no resíduo tratado, através de simulação, em escala piloto de laboratório, de uma célula de Aterro Industrial;

Os procedimentos analíticos de caracterização da borra de petróleo, dos materiais empregados no processo de estabilização/solidificação, bem como os critérios adotados para avaliação da eficiência de retenção dos contaminantes na matriz solidificada/estabilizada, serão abordados detalhadamente neste capítulo.

Os testes e análises foram realizados em vários Laboratórios da Universidade Federal de Santa Catarina (Laboratório de Materiais, Laboratório de Mecânica dos Solos, Laboratório de Toxicologia, Laboratório Integrado de Meio Ambiente e Laboratório de Resíduos Sólidos), e com o auxílio de dois Laboratórios externos devidamente cadastrados e reconhecidos pelos órgãos ambientais: 1) Laboratório de Saneamento e Meio Ambiente do CETSAM/SENAITEC (Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional da Cidade Industrial de Curitiba) e, 2) Laboratório

de Análises Físico-Químicas do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da UNESC (Universidade do Extremo Sul Catarinense).

A seqüência dos procedimentos adotados para este estudo pode ser visualizada na Figura 5 – *Fluxograma da Metodologia para Avaliação da Técnica de S/E de Resíduos*.

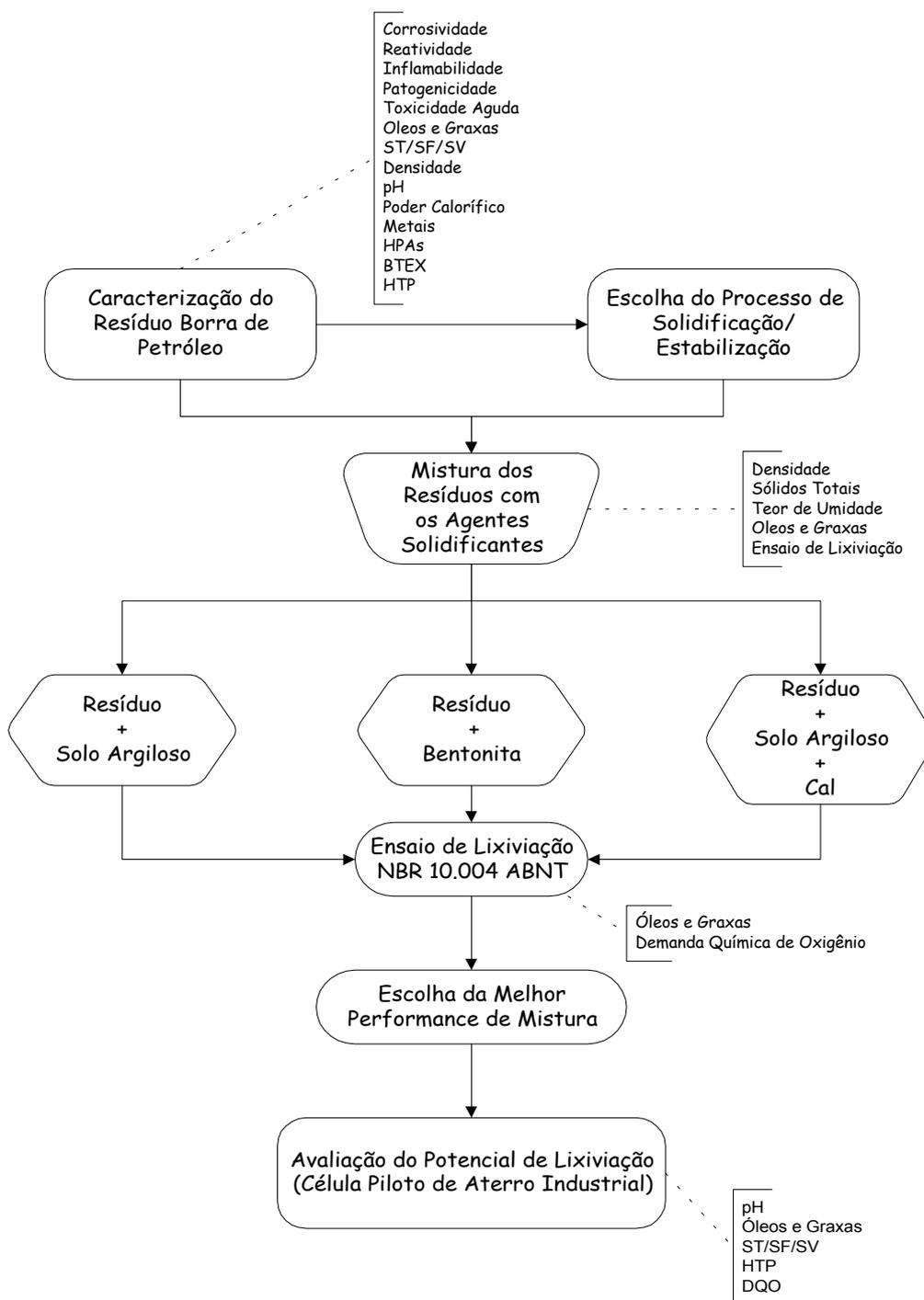


Figura 5 – Fluxograma da metodologia para avaliação da técnica de S/E

3.1 Caracterização do Resíduo

3.1.1 Coleta e Amostragem

O resíduo teve sua origem nos tanques de armazenamento de petróleo cru da base operacional da empresa Dutos e Terminais Marítimos do Sul (DTSUL), localizada em Osório-RS.

A coleta do resíduo foi efetuada dia 15 de Maio de 2002 nas instalações do Aterro Sanitário e Industrial de Blumenau. A borra de petróleo estava armazenada em tambores metálicos (200 litros) devidamente lacrados em local coberto, protegido do tempo.



Figura 6 - Borra de petróleo armazenada em tambores no Aterro Sanitário e Industrial de Blumenau

Escolheu-se aleatoriamente três tambores, os quais foram denominados tambores A, B e C, e em seguida procedeu-se à coleta de amostra conforme a NBR 10.007 – *Amostragem de Resíduos*. As amostras foram coletadas em frascos de vidro com boca larga com capacidade de 3 litros cada.

Na preparação dos fracos para coleta foram observados todos os itens prescritos no *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água* da CETESB (1987) referente à coleta, preservação e estocagem de amostras. Os vidros foram devidamente lavados e rinsados com acetona, antes da coleta a fim de evitar interferentes, e após secagem em estufa, revestidos com papel alumínio, para evitar a perda de elementos fotossensíveis.

Após a coleta as amostras foram imediatamente refrigeradas a uma temperatura abaixo de 4°C, e encaminhadas para o laboratório de Pesquisas em Resíduos Sólidos (LARESO) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Uma amostra de aproximadamente 1 Kg foi coletada em um vidro de boca larga com capacidade de 1000 ml, e encaminhado diretamente para o Laboratório de Saneamento e Meio Ambiente CETSAN/SENAI em Curitiba, tomando-se os mesmos cuidados e precauções adotado na coleta anterior.

Para uma caracterização completa a respeito do resíduo, foram necessários testes simples como os físicos, bem como análises mais complexas como as químicas e microestruturais.

3.1.2 Classificação (NBR 10.004)

Um resíduo é considerado perigoso, segundo a NBR 10.004, quando possuir uma ou mais das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Os métodos empregados para realização destes ensaios foram indicados pela NBR 10.004 e serão descritos de forma sucinta os procedimentos de cada um dos ensaios:

a) Inflamabilidade

Utilizou-se para realização desta característica o aparelho de vaso fechado Pensky-Martens (Figura 7).



Figura 7 – Aparelho de vaso fechado pensky-martens

A norma utilizada para realização deste ensaio foi a NBR 14.598/2000 - *Produtos de Petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo Aparelho de Vaso Fechado Pensky-Martens*;

A NBR 10.004/87 determina que sejam observadas características que indiquem a possível inflamabilidade do resíduo, através dos seguintes procedimentos, a saber:

“Ser líquida e ter ponto de fulgor inferior a 60oC, determinado conforme NBR 14598/2000, excetuando-se as soluções aquosas com menos de 24% de álcool em volume;

Não ser líquida e ser capaz de, sob condições de temperatura e pressão de 25oC e 0,1 Mpa (1atm), produzir fogo por fricção, absorção de umidade ou por alterações químicas espontâneas e, quando inflamada, queimar vigorosa e persistentemente, dificultando a extinção do fogo;

Ser oxidante definido com substância que pode liberar oxigênio e, como resultado, estimular a combustão e aumentar a intensidade do fogo em outro material;”

b) Corrosividade

Amostras padrões de aço SAE 1020 retangular (20 x 50mm), com uma espessura de 1,6 a 4,8mm. A espessura da amostra padrão utilizada nesta pesquisa foi de 3 mm;

A norma utilizada como referência para este ensaio foi a NACE TM-01-69 (2000) - *Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries – Test Method*.

Os procedimentos descritos na NBR 10.004 e utilizados nesta pesquisa para verificar a corrosividade do resíduo foram:

“Ser aquosa e apresentar pH inferior ou igual a 2, e superior ou igual a 12,5 ou sua mistura com água, na proporção de 1:1 em peso, produzir uma solução que apresente pH inferior a 2 ou superior a 12,5;

Ser líquida, ou quando misturado em peso equivalente de água produzir um líquido, e corroer o aço (SAE 1020) a uma razão maior que 6,35mm ao ano, a uma temperatura de 55°C, de acordo com NACE TM-01-69

(2000) - Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries – Test Method ou equivalente;”

c) Reatividade

A NBR 10.004 indica a norma da EPA – SW-846/1996 – *Interim Guidance for Reactive Cyanide e Interim Guidance for Reactive Sulfide, Chapter Seven*, para realização deste ensaio. Por motivos técnicos não foi possível realizar este ensaio, porém observou-se o comportamento do resíduo por realizar os seguintes procedimentos indicados pela NBR 10.004:

“Ser quimicamente instável e reagir de forma violenta e imediata, sem detonar;

Reagir violentamente com a água;

Formar misturas potencialmente explosivas com a água;

Gerar gases, vapores e fumos tóxicos e quantidades suficientes para provocar danos à saúde pública ou ao meio ambiente, quando misturados com a água;

Ser capaz de produzir reação explosiva ou detonante sob a ação de forte estímulo, ação catalítica ou temperatura em ambientes confinados;

Ser capaz de produzir, prontamente, reação ou decomposição detonante ou explosiva a 25°C e 0,1Mpa (1atm);

Ser explosivo, definido como uma substância fabricada para produzir um resultado prático, através de explosão ou efeito pirotécnico, esteja ou não esta substância contida em dispositivo preparado para este fim “.

d) Toxicidade

Os seguintes procedimentos descritos na NBR 10.004 foram realizados para verificação da toxicidade do resíduo:

“Quando um extrato obtido desta amostra através da lixiviação de resíduos (NBR 10005), contiver contaminantes em concentrações superiores aos valores da listagem n.º. 7 da NBR 10004/87, caracterizando

o resíduo como tóxico TL (teste de lixiviação), com código de identificação da listagem n.º 7;

Possuir uma ou mais substâncias constantes da listagem n.º 4 da NBR 10004/87 e apresentar periculosidade considerando os seguintes fatores:

- Natureza de toxidez apresentada pelo resíduo;*
- Concentração de constituinte no resíduo;*
- Potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para migrar do resíduo para o ambiente, sob condições impróprias de manuseio;*
- Persistência do constituinte ou qualquer produto tóxico de sua degradação;*
- Potencial que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, tem para degradar-se em constituintes não perigosos, considerando a velocidade em que ocorre a degradação;*
- Extensão em que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação é capaz de bioacumulação nos ecossistemas;*

Ser constituída por restos de embalagens contaminadas com substância constantes das listagens números 5 e 6 da NBR 10004/87, e resultar de derramamentos ou produtos fora de especificação ou do prazo de validade que contenham quaisquer das substâncias constantes na listagem números 5 e 6;

Ser comprovadamente letal ao homem;

Estudos do resíduo que demonstrem uma DL50 oral para ratos menor que 50 mg/kg;”.

Para realização da toxicidade oral para ratos, utilizou-se a espécie *Mus Musculus*.

e) Patogenicidade

Segundo a NBR 10004/87, um resíduo é considerado patogênico se uma amostra representativa dele, obtida segundo a NBR 10007, contiver microorganismos patogênicos ou se suas toxinas forem capazes de produzir doenças. Não estão incluídos neste item os resíduos sólidos domiciliares e aqueles gerados nas estações de tratamento de esgotos domésticos.

A NBR 10004/87, não faz referência aos microorganismos que devem prioritariamente ser analisados. Em virtude disso, realizaram-se testes para identificação de pelo menos três tipos de bactérias patogênicas: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Além destas bactérias, foram realizadas análises para detecção de microorganismos do grupo Coliformes Totais e Fecais pelo método Colilert®, a fim de confirmar a presença do microorganismo *Escherichia coli*.

3.1.3 Análises Físicas

a) Teor de Umidade

O teor de umidade expressa a quantidade de água contida no resíduo. Utilizou-se para realizar este teste o método gravimétrico com a secagem à estufa, segundo o procedimento descrito no *Standard Methods* (1992).

Os materiais utilizados para este experimento foram:

- 03 Cápsulas de porcelana;
- Estufa com temperatura controlada em 103-105°C ($\pm 5^\circ\text{C}$);
- Dessecador;
- Espátula;
- Balança analítica (precisão $\pm 0,001$).

Procedimento:

- 1 – Pesar três cápsulas previamente limpas e secas;
- 2 – Pesar cerca de 25 gramas de resíduo;

- 3 – Levar em estufa à temperatura de 103-105°C (± 5°C) por 24 h;
- 4 – Equilibrar a temperatura das amostras em um dessecador com dessecante ativo;
- 5 - E pesar em seguida, obtendo-se o resultado a partir da fórmula:

$$\%Umidade = \left[\frac{(C - A)}{(C - B)} \right] * 100 \quad (3.1)$$

Sendo:

A = peso do resíduo seco + cápsula

B = peso da cápsula

C = peso da amostra úmida + cápsula

b) Sólidos

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. Utilizou-se o método gravimétrico descrito no *Standard Methods* (1992) que é recomendado para determinação de sólidos em sedimentos de rio ou lago, lodos separados em processos de tratamento de águas limpas e residuárias e aglomerações de lodos filtrados a vácuo, centrifugação e outros processos de desidratação de lodo.

Os materiais utilizados foram:

- Estufa de secagem (0 à 180°C ± 2°C);
- Forno mufla para operar à temperatura 550°C ± 50°C;
- Garra metálica;
- Dessecador;
- Cápsula de evaporação tipo porcelana (capacidade 100 g);
- Balança analítica (precisão ± 0,001).

Procedimento:

- 1- Inserir três cápsulas de porcelana limpas no forno mufla por 1 hora, para eliminação total da umidade;

- 2- Colocar para equilibrar a temperatura no dessecador;
- 3- Pesar as cápsulas na balança, e adicionar aproximadamente 25 gramas de resíduo em cada uma delas;
- 4- Deixar secar em estufa por 24 horas à temperatura de 103-105°C;
- 5- Retornar o resíduo ao dessecador até esfriar, e pesar novamente;
- 6- Levar o resíduo para incinerar à temperatura de 550°C no forno mufla por 1 hora;
- 7- Esfriar a amostra no dessecador, e pesar novamente, calculando o resultado a partir das seguintes fórmulas:

$$\%SólidosTotais = \left[\frac{(A - B)}{(C - B)} \right] * 100 \quad (3.2)$$

$$\%SólidosVolateis = \left[\frac{(A - D)}{(A - B)} \right] * 100 \quad (3.3)$$

$$\%SólidosFixos = \left[\frac{(D - B)}{(A - B)} \right] * 100 \quad (3.4)$$

Sendo:

A = peso da amostra seca + cápsula

B = peso da cápsula

C = peso da amostra úmida + cápsula

D = peso do resíduo calcinado + cápsula

c) Densidade

Para determinação da densidade, utilizou-se o método b (semi-sólidos) do ensaio ME/DNER 16-64 – *Densidade de Materiais Betuminoso*.

Materiais utilizados:

- 1 picnômetro de vidro (boca larga) resistente ao calor com capacidade volumétrica de 100 ml;
- Banho maria com controle de temperatura;

- Termômetro graduado de 0 - 110°C;
- Balança analítica (precisão ± 0,001).

Procedimento do ensaio:

- 1 – Pesar o picnômetro vazio com a rolha, rigorosamente limpo e seco;
- 2 – Encher o picnômetro com água destilada recém fervida e adaptar bem a rolha;
- 3 – Imergir o picnômetro com água destilada em um banho d'água destilada recém fervida, mantido a temperatura de 25°C, durante pelo menos 30 minutos.
- 4 – Em seguida retirar o picnômetro do banho, enxugando, com um pano limpo e seco, todo excesso d'água da superfície exterior e pesar o conjunto novamente;
- 5 – Para materiais muito viscosos, trazer ele ao estado fluido com a aplicação branda de calor, tendo-se o necessário cuidado para evitar perdas por evaporação.
- 6 – Quando o material estiver suficientemente fluido, vertê-lo no picnômetro limpo e seco, até aproximadamente a metade, observando que o picnômetro deve ser aquecido levemente antes de receber a mistura do material betuminoso;
- 7 – O picnômetro e seu conteúdo são então esfriados a temperatura ambiente e pesados com a rolha.
- 8 – Encher o restante do picnômetro com água destilada recém fervida e adaptar a rolha firmemente;
- 9 – Imergir completamente o picnômetro, durante pelo menos 30 minutos, no banho d'água destilada recém fervida, mantido à temperatura de 25°C;
- 10 – Retirar o picnômetro do banho e enxugar todo o excesso de água com um pano limpo e seco, e pesar o conjunto imediatamente.

Para o cálculo da densidade utilizou-se a seguinte fórmula:

$$Densidade_{25/25^{\circ}C} = \frac{(C - A)}{[(B - A) - (D - C)]} \quad (3.5)$$

Sendo:

A = picnômetro vazio com a rolha;

B = picnômetro + água destilada;

C = picnômetro + $\frac{1}{2}$ de material betuminoso

D = picnômetro + $\frac{1}{2}$ de material betuminoso + $\frac{1}{2}$ água destilada

Obs: os resultados em duplicata não devem diferir mais de 0,005.

3.1.4 Análises Químicas

a) pH

É usado universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade da amostra. A determinação do pH (potencial hidrogeniônico) da amostra se faz, preferivelmente, a partir de material recentemente colhido e com sua umidade natural. Para determinação deste parâmetro, utilizou-se o método eletrométrico.

Os materiais utilizados foram:

- 03 becker de 100 ml,
- 01 becker de 250 ml;
- pHmetro com sensibilidade de 0,01;
- Solução Tampão pH 7,0;
- Solução Tampão pH 4,86.

Procedimentos Analíticos

- 1- Ferver 150 ml de água destilada e deixar esfriar (isenta de CO₂);
- 2- Pesar 10 g da amostra *in natura* para cada becker de 100 ml;
- 3- Colocar 50 ml de água fervida em cada becker;
- 4- Aguardar entre 3 e 12 horas (até temperatura ambiente);
- 5- Calibrar o pHmetro nas soluções tampões 7,0 e 4,86;
- 6- Fazer a leitura do pH.

Os resultados foram obtidos em triplicata.

b) Poder Calorífico Superior

O poder calorífico é a quantidade de energia interna contida em um material combustível, sendo que quanto mais alto for o poder calorífico, maior será a energia contida. Um combustível é constituído, sobretudo de hidrogênio e carbono, tendo o hidrogênio o poder calorífico de 28.700 kcal/kg enquanto que o carbono é de 8.140 kcal/kg, por isso, quanto mais rico em hidrogênio for o combustível maior será seu poder calorífico.

Utilizou-se uma bomba calorimétrica PARR 1261 *bomb calorimeter*, para a obtenção dos valores de poder calorífico superior (PCS) contido na borra de petróleo.

Materiais Utilizados:

- Bomba Calorimétrica;
- Fio de aço;
- Pastilhas de calibração (ácido benzóico);
- Água deionizada;
- Cilindro de O₂;
- Balança Analítica (precisão $\pm 0,001$).

Procedimento de ensaio:

- 1- Pesar aproximadamente 1 grama de resíduo no cadinho da bomba calorimétrica;
- 2- Em seguida medir com precisão 10 cm de fio de aço;
- 3- Colocar cuidadosamente este sistema (o fio de aço) no cadinho da bomba calorimétrica e ligar as extremidades do fio nos eletrodos do aparelho;
- 4- Fechar a bomba calorimétrica e ligá-la a um cilindro de oxigênio, até que sua pressão atinja a pressão especificada pelo fabricante do calorímetro (30 kPa);
- 5- Em seguida colocar a bomba no tambor do calorímetro já contendo uma quantidade de água suficiente para cobri-la;
- 6- Conectar os eletrodos, e fechar a tampa do aparelho;

- 7- Programar o calorímetro para iniciar o processo de combustão;
- 8- Terminada a combustão, abrir cuidadosamente a válvula e verificar se toda a substância problema foi queimada. Se ainda houver fio, inserir no programa do aparelho o comprimento real do fio que foi queimado, ajustando assim o valor do poder calorífico que será corrigido e impresso pelo próprio programa.

c) Hidrocarbonetos

A análise de hidrocarbonetos presentes na massa bruta do resíduo foi efetuada pelo Laboratório de Saneamento e Meio Ambiente da CETSAN/SENAITEC, localizado em Curitiba-PR. Os métodos utilizados para detecção dos compostos orgânicos presentes estão relacionados na tabela 11.

Tabela 11- Métodos analíticos para determinação de compostos orgânicos

| Parâmetro | Método | Equipamento |
|--|-------------------------------------|-------------|
| Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) | Norma DIN 38407 F9 (1991) | CG/MS |
| Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) | Norma DIN 38407 H53 (1991) | CG/MS |
| Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) | Standard Methods (1998) método 6440 | HPLC |
| Fenol | 4-aminoantipirina Hach | |

d) Metais

Para a verificação de metais, o resíduo bruto foi submetido ao ensaio de lixiviação (NBR 10.005) e seus extratos lixiviados após preservados, foram enviados para serem analisados no Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, localizado no município de Criciúma-SC. Os métodos e equipamentos utilizados para detecção dos metais e alguns elementos orgânicos nos extratos lixiviados podem ser observados na tabela 12.

Tabela 12 - Métodos analíticos para determinação de metais

| Parâmetro | Limite de detecção (mg/l) | Método/Equipamento |
|-----------|---------------------------|--------------------|
| Alumínio | 0,1 | EAA* |
| Arsênio | 0,001 | EAA |
| Bário | 0,1 | EAA |
| Cádmio | 0,01 | EAA |
| Cálcio | 0,01 | EAA |
| Chumbo | 0,05 | EAA |
| Cobre | 0,01 | EAA |

...CONTINUAÇÃO DA TABELA 12

| Parâmetro | Limite de detecção (mg/l) | Método/Equipamento |
|------------------|------------------------------|--|
| Cromo | 0,02 | EAA |
| Estanho | 0,01 | EAA |
| Ferro | 0,02 | EAA |
| Magnésio | 0,01 | EAA |
| Manganês | 0,01 | EAA |
| Níquel | 0,01 | EAA |
| Zinco | 0,01 | EAA |
| Cromo VI | 0,05 | Espectrofotômetro com difenilcarbazida |
| Fenóis | 0,1 | Espectrofotômetro com aminoantipirina |
| Nitrogênio Total | 0,1 | Extração/Volumétrico |
| Sulfato | 1 | Colorimétrico |

*Espectrofotômetro de Absorção Atômica AASA, marca Zeiss – Germany.

e) Demanda Química de Oxigênio

O princípio do método de análise da demanda química de oxigênio consiste na oxidação de matéria orgânica e inorgânica, quando aquecidos com uma mistura de ácidos crômico e sulfúrico. A amostra é aquecida em frasco fechado em meio fortemente ácido, com uma quantidade, em excesso, conhecida de dicromato de potássio. Depois da digestão, o dicromato de potássio que foi reduzido é medido contra padrões a 600 nm usando um espectrofotômetro, e o resultado expresso em mg de O₂/l.

Materiais Utilizados:

- Tubos de cultura de borossilicato de 16x100 mm com tampa de rosca de teflon;
- Digestor de DQO marca *HACH COD Reactor* capacidade 25 tubos digestores;
- Espectrofotômetro marca *HACH DR/4000U Espectrofotometer*;
- Solução de Digestão: a) adicionar em um becker 500 ml de água destilada; b) 10,216 g de K₂Cr₂O₇ P.A. previamente seco a 103°C por duas horas; c) 167 ml de H₂SO₄ concentrado e 33,3 g de HgSO₄. Dissolver, esfriar até a temperatura ambiente e diluir para 1000 ml.
- Reagente H₂SO₄: a) adicionar Ag₂SO₄ na forma de cristais ou pó na razão 5,5 g de Ag₂SO₄/Kg de H₂SO₄. Deixar a solução em repouso por 1 ou 2 dias para que ocorra a dissolução.

Procedimentos:

- 1- Em um tubo de cultura 16x100 mm previamente limpo, adicionar 2,5 ml de amostra lixiviada;
- 2- Adicionar 1,5 ml de solução de digestão, e agitar vigorosamente o tubo;
- 3- Adicionar 3,5 ml de H₂SO₄, e fechar o frasco agitando vigorosamente;
- 4- Colocar os tubos no digestor de DQO, e deixar aquecer por 2 horas;
- 5- Após, deixar esfriar os tubos a temperatura ambiente;
- 7- Fazer a leitura no espectrofotômetro (Absorvância à 600nm);

f) Óleos e Graxas

Na determinação de óleos e graxas não se mede uma quantidade absoluta de uma substância específica, mas determina-se quantitativamente a substância solúvel em um solvente. Quer dizer que são consideradas graxas os ácidos graxos, as gorduras animais, os sabões, as graxas, as ceras, os óleos vegetais e qualquer outro tipo de substância que o solvente consegue extrair de uma amostra acidificada, que não se volatilizam durante a evaporação. Utilizou-se para determinação deste parâmetro a Norma CETESB L5. 142 – *Determinação de Óleos e Graxas em Águas – Método de Extração por Solvente método A e C.*

Materiais Utilizados:

- Balança analítica (precisão $\pm 0,0001$ g);
- Estufa 103°C;
- Chapa de aquecimento;
- Dessecador;
- Funil de separação, tipo pyrex, 2000 ml, tampa e torneira de teflon;
- Proveta, 100 ml;
- Proveta, 1000 ml;
- Funil raiado, diâmetro interno 50 mm;
- Balão de ebulição, tipo pyrex, fundo chato, junta 24/40, 250 ml;
- Funil de buchner, diâmetro 11 cm;

- Vidro relógio, diâmetro 12 cm;
- Cápsulas de porcelana, 100 ml;
- Almofariz;
- Conjunto para extração composto de: Extrator Soxhlet, tipo pyrex, tamanho médio, capacidade até o topo do sifão 85 ml, com juntas esmerilhadas, condensador Allihn, tipo pyrex, com juntas esmerilhadas, balão de ebulição, tipo pyrex, fundo chato, junta esmerilhadas apropriadas, 250 ml;
- Papel Filtro, Whatman 40, diâmetro 11 cm;
- Algodão;
- Cartucho de extração 25x80 mm, previamente extraído com solvente.

Reagentes:

- Hexano P.A.
- Sulfato de magnésio monohidratado, $MgSO_4 \cdot H_2O$ ou $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ seco em estufa por uma noite a $103^\circ C$;
- Ácido clorídrico, HCl, conc. P.A
- Suspensão auxiliar de filtração celite;

Procedimento do Método A – da partição (gravimétrico) aplica-se a águas naturais (de abastecimento, de rios, de represas), em que a quantidade de poluentes é aparentemente pequena.

- 1- Ajustar o pH da amostra para $pH < 2$ dentro do próprio frasco de coleta;
- 2- Transferir 1 litro de amostra para o funil de separação;
- 3- Lavar o frasco de coleta com 15 ml de hexano, e acrescentar esta porção ao funil;
- 4- Adicionar mais 25 ml de hexano ao funil e agitar por 2 minutos;
- 5- Esperar que as duas camadas se separem e recolher a porção da amostra numa proveta;

- 6- Filtrar a porção que contém o solvente em papel filtro, adaptado em funil raiado, recolhendo o filtrado em balão tarado (precisão $\pm 0,0001$);
- 7- Voltar a porção de amostra para o funil de separação, lavando a proveta com 15 ml de solvente e acrescentar esta porção ao funil;
- 8- Repetir os itens 4, 5, 6 e 7;
- 9- Após lavar o funil de separação com 20 ml de hexano e filtrar esta porção recolhendo-a no balão tarado;
- 10- Lavar o papel filtro duas vezes com porções de 5 ml de solvente, recolhendo estas porções no balão tarado;
- 11- Destilar e recolher o solvente, para posterior recuperação, até que restem cerca de 10 ml apenas, em banho maria a 70°C ;
- 12- Desconectar o condensador, deixando evaporar completamente estes 10 ml;
- 13- Esfriar o balão em dessecador por 30 minutos exatamente e pesar (precisão $\pm 0,0001$)g;
- 14- Efetuar uma prova em branco, evaporando um volume de solvente (100 ml) em balão tarado.

O cálculo de Óleos e Graxas é dado pela fórmula:

$$\text{OleoseGraxas}(mg/l) = \left[\frac{(A - B) * 1000}{1} \right] - C \quad (3.6)$$

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;

Procedimento do Método C – da extração em Soxhlet, modificada – aplica-se a lodos e outras amostras sólidas ou semi-sólidas.

1 – Num becker de 150 ml foi pesado aproximadamente 20 g de lodo (precisão $\pm 0,5$ g);

- 2 – Adicionar HCl concentrado até pH = 1;
- 3 – Adicionar 25 g de sulfato de magnésio heptahidratado seco em estufa, e misturar bem com uma bagueta e espalhar pelas paredes do becker;
- 4 – Deixar em repouso 15-30 minutos, remover o material solidificado e triturar em almofariz;
- 5 – Transferir o pó para o cartucho de extração. Recolher o material ainda retido no becker e no almofariz com papel filtro molhado em solvente e colocá-lo também no cartucho;
- 6 – Cobrir o material do cartucho com algodão e extrair em soxhlet com 200 ml de solvente em balão tarado, a 20 ciclos/(hora por 4 horas ou por um tempo suficiente para se obter um total de 80 ciclos);
- 7 – Lavar o frasco e o algodão com solvente;
- 8 – Destilar e recolher o solvente, até que restem apenas cerca de 10 ml, em banho a 70°C;
- 9 – Esfriar em dessecador por 30 minutos exatamente e pesar (precisão ± 0,0001 g);
- 10 - Em separado determinar a % de sólidos secos da amostra;
- 11 – Efetuar uma prova em branco, evaporando um volume de solvente (100 ml) em balão tarado (precisão ± 0,0001 g);

O cálculo de Óleos e Graxas é dado pela fórmula:

$$OleoseGraxas_{base\ seca}(\%) = \left[\frac{(A - B) * 100}{C * D} \right] \quad (3.7)$$

Onde:

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

B = peso do balão vazio, g;

C = quantidade de lodo em g;

D = teor de sólidos secos = % sólidos secos/100

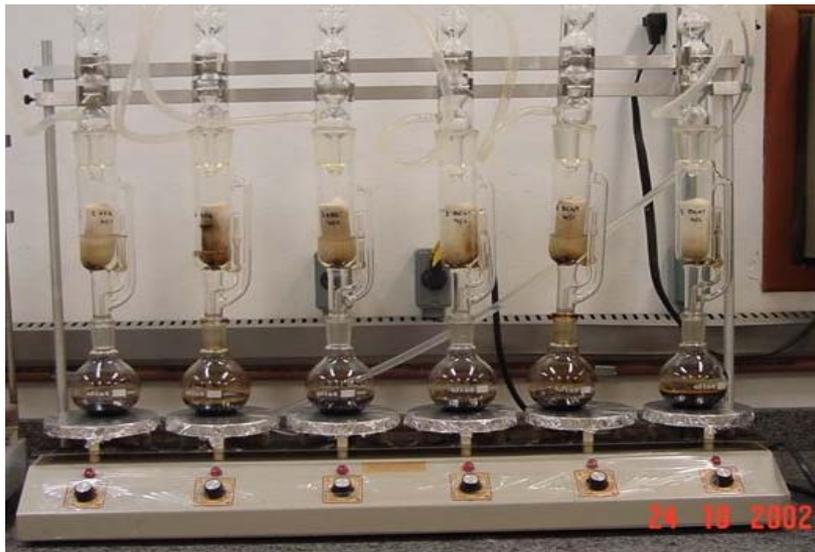


Figura 8 – Aparato soxhlet para extração de óleos e graxas - procedimento C

3.1.5 Ensaio de Lixiviação

O ensaio de lixiviação consiste em misturar um material sólido ou semi-sólido em uma determinada solução, visando simular uma lavagem ou percolação. O Ensaio de lixiviação é comumente utilizado como método de classificação de resíduos, confirmando ou não sua periculosidade. Utilizou-se neste trabalho a Norma NBR 10.005 – *Lixiviação de Resíduos*.

Materiais Utilizados:

- Agitador Rotacional tipo “Jar Test”;
- pHmetro;
- Aparelho de filtração a vácuo;
- Membrana filtrante 0,45 μ m;
- Balança Analítica (precisão $\pm 0,001$);

Procedimentos:

Inicialmente pesou-se a amostra na balança de precisão até obter-se cerca de 100g de massa. Segundo a norma, o material obtido deverá ter sua granulometria reduzida de forma a passar na peneira de malha 9,5mm para enviá-lo para a etapa de

extração, no entanto visto que o resíduo estava no estado pastoso, a extração foi realizada no estado em que o resíduo se encontrava.

Em seguida adicionou-se água deionizada à amostra na proporção de 16:1, para o início da agitação. Na sequência, a amostra foi submetida à agitação mecânica de pás giratórias com controle de velocidade (30 rpm).

Iniciada agitação, o pH foi medido em três etapas, a primeira após os 15 min iniciais de agitação, a segunda 30min e terceira após 60 min, sempre contados a partir da etapa anterior. As variações de pH foram corrigidas com ácido acético 0,5N até obter-se uma solução com pH de $5 \pm 0,2$. Após a correção do pH durante as três etapas de controle (15, 30 e 60 min), a mistura foi agitada durante um período de 24h. Terminada a agitação de 24h, a quantidade de ácido utilizada foi calculada, e a diferença do volume necessário para o extrato lixiviado atingir 2 litros foi acrescentada com água destilada.

Após seguiu-se à filtração em uma membrana 0,45 μm em um conjunto de filtração e a solução obtida foi preservada de forma a conservar suas características, para posteriormente ser submetida às análises químicas. A preservação dos extratos lixiviados foi feita com base no *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água* da CETESB (1987).

3.2 Caracterização dos Materiais Argilosos e da Cal

3.2.1 Coleta e Amostragem

Os materiais foram obtidos no Aterro Sanitário e Industrial de Blumenau, procurando com isso aproximar ao máximo o tipo de tratamento empregado no próprio Aterro antes da disposição dos resíduos. Segundo informações adquiridas junto à empresa Momento Engenharia Ambiental Ltda, a Cal foi fornecida pela empresa “Cal Rio Branco Ltda” localizada na cidade de Curitiba-PR, a bentonita comercial foi adquirida da “Bentonisa S.A.” e a argila natural foi retirada de uma reserva localizada próxima ao local de disposição, de propriedade da própria empresa.

Todos os materiais foram coletados no Aterro Sanitário e Industrial de Blumenau, e transportados até a UFSC, onde foram armazenados nas dependências do Laboratório de Experimentação em Engenharia Ambiental (LEEA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, em tambores de 50 litros devidamente lacrados (fechamento hermético).

Para a caracterizar os materiais foram utilizados desde testes simples como os físicos, até testes sofisticados e altamente especializados como os microestruturais: Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raio-X, determinação de Área de Superfície Específica e Capacidade de Troca Catiônica.

3.2.2 Testes Físicos – Argila

Os ensaios físicos empregados para caracterização do solo argiloso foram realizados de acordo com as Normas do DNER (Departamento Nacional de Estradas e Rodagens) e da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Esses ensaios foram executados no Laboratório de Mecânica dos Solos, pertencente ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.

a) Umidade Natural

Antes de preparar o solo para os ensaios de granulometria, limite de liquidez e limite de plasticidade, determinou-se a umidade natural do solo. O teor de umidade expressa a quantidade de água contida no solo. Utilizou-se para realizar este teste o método gravimétrico com a secagem à estufa, segundo o procedimento descrito na Norma 213/94 – *Solos – Determinação do Teor de Umidade* do DNER (Departamento Nacional de Estradas de Rodagens).

Os materiais utilizados para este experimento foram:

- 03 Cápsulas de alumínio;
- Estufa a 105°C ($\pm 5^\circ\text{C}$);
- Dessecador;
- Espátula;
- Balança analítica (precisão $\pm 0,01$).

Procedimento:

- 1 – Pesar três cápsulas previamente limpas e secas;
- 2 – Pesar 25 gramas de resíduo;
- 3 – Levar em estufa à temperatura de 105°C (± 5°C) por 24 h;
- 4 – Equilibrar a temperatura das amostras em um dessecador com dessecante ativo;
- 5 - E pesar em seguida, obtendo-se o resultado a partir da fórmula:

$$\%Umidade = \left[\frac{(C - A)}{(A - B)} \right] * 100 \quad (3.8)$$

Sendo:

A = peso do resíduo seco + cápsula

B = peso da cápsula

C = peso da amostra úmida + cápsula

b) Preparação do Solo

A norma utilizada para a preparação das amostras de solo foi a NBR 6457/86 *Amostras de Solo – Preparação para Ensaio de Compactação e Ensaio de Caracterização*. Conforme prescreve a norma, a preparação foi feita com secagem prévia ao ar. Espalhou-se a amostra sobre uma superfície, para retirar o excesso de umidade. Após isso cerca de 1 a 1,5 kg de amostra foi destorroada, a fim de obter-se uma quantidade mínima de amostra com partículas menores que 5 mm para determinação do ensaio de granulometria. Após fez-se a amostra passar pela peneira de 0,42 mm, obtendo-se cerca de 200 gramas de solo para os ensaios de Limite de Liquidez (LL) e de Limite de Plasticidade (LP), Limite de Contração (LC) e outros ensaios.

c) Ensaio de Granulometria

Para a determinação da distribuição granulométrica do solo utilizou-se o procedimento da norma NBR 7181/84 - *Solo – Análise Granulométrica*. Uma parcela de aproximadamente 250 g de amostra foi obtida passando-se o solo pela peneira 2,00 mm. Da parcela passante, foi realizada uma duplicata para a determinação da umidade pelo método da estufa. Esse valor foi usado para ajustar a massa da amostra total utilizada,

pois todo o procedimento foi feito considerando a amostra sem umidade. A massa total da amostra seca foi calculada pela fórmula:

$$M_s = \left[\frac{(M_t - M_g)}{(100 + h)} \right] * 100 + M_g \quad (3.9)$$

Onde:

M_s = massa total da amostra seca (sem umidade)

M_t = massa total da amostra seca ao ar

M_g = massa do material seco retido na peneira de 2,0 mm

h = umidade higroscópica do material passante na peneira de 2,0 mm

Com a parcela retida na peneira 2,00 mm foi realizado o ensaio de granulometria pelo peneiramento grosso. Antes de qualquer procedimento a amostra foi lavada para a retirada de materiais aderentes, sendo em seguida seca em estufa, antes da passagem da amostra pelo jogo de peneiras prescritos na norma. Antes desse último procedimento cada peneira foi pesada, a fim de obter-se o peso real da fração de solo retida em cada uma das peneiras.

As massas retidas foram somadas com as massas obtidas na sedimentação e peneiramento fino, onde foi obtida a relação de cada uma, considerando a massa total de solo seco utilizado. Os resultados foram expressos em percentagem passante, que representa a massa passante em relação à massa total, cujos diâmetros são menores que o calculado.

As porcentagens de materiais passantes no conjunto de peneira com abertura acima de 2,0 mm são calculadas por:

$$Q_g = \left[\frac{(M_s - M_i)}{M_s} \right] * 100 \quad (3.10)$$

Onde,

Q_g = porcentagem do material passante em cada peneira

M_s = massa total da amostra seca

M_i = massa do material acumulado em cada peneira

Para a parcela passante, isto é para os grãos finos, utilizou-se o método de sedimentação para determinação da granulometria fina do solo. O método de sedimentação consiste em misturar cerca de 70 g de solo argiloso com 125 ml de defloculante (hexametáfosfato de sódio com a concentração de 45,7 g do sal por 1.000 ml de solução) agitando até que todo o material fique imerso e deixar em repouso, no mínimo 12 horas. Posteriormente a amostra foi vertida num corpo de dispersão e submetido a ação do aparelho dispersor durante 15 minutos. Em seguida a amostra foi transferida para uma proveta de 1000 ml e acrescentado água destilada até o traço correspondente a 1000 ml. Após a amostra foi submetida a uma agitação com o auxílio de uma bagueta. O densímetro foi mergulhado na solução, iniciando-se assim as leituras no densímetro observando rigorosamente os intervalos de tempo determinados pela norma.

As porcentagens do material em suspensão foram calculadas da seguinte forma:

$$Q_s = N * \left[\frac{\delta}{(\delta - \delta d)} \right] * \frac{[(V * \delta c * (L - Ld))]}{\left[\frac{Mh}{(100 + h)} \right] * 100} \quad (3.11)$$

Onde:

Q_s = porcentagem em suspensão no instante de leitura do densímetro

N = porcentagem do material que passa na peneira de 2,0 mm

δ = massa específica dos grãos do solo, em g/cm^3

δd = massa específica do meio dispersor, à temperatura do ensaio, em g/cm^3

V = volume da dispersão, em cm^3

δc = massa específica da água, em g/cm^3

L = leitura do densímetro na suspensão

Ld = leitura do densímetro no meio dispersor

Mh = massa do material úmido submetido à sedimentação

h = umidade higroscópica do material passante na peneira de 2,0 mm

Os diâmetros das partículas do solo em suspensão são calculados por:

$$d = \sqrt{\frac{1800}{\delta - \delta d} * \frac{a}{t}} \quad (3.12)$$

Onde:

d = diâmetro máximo das partículas, em mm

n = coeficiente de viscosidade do meio dispersor, à temperatura do ensaio.

a = altura de queda das partículas, correspondente à leitura do densímetro, em cm.

t = tempo de sedimentação, em segundos.

δ = massa específica dos grãos do solo, em g/cm³

δd = massa específica do meio dispersor, à temperatura do ensaio, em g/cm³

A parcela usada no peneiramento fino foi obtida através do despejo da suspensão sobre a peneira de 0,074 mm, sendo que essa massa foi lavada e levada para estufa.

Após a secagem em estufa a amostra foi colocada em um jogo de peneiras padronizadas pela norma, e a massa de solo retido em cada uma das peneira foi calculada. As porcentagens dos materiais retidos nas peneiras entre 0,075 e 2,0 mm foram calculados por:

$$Qf = \frac{[Mh * 100 - Mi(100 + h)]}{Mh * 100} * N \quad (3.13)$$

Onde:

Qf = porcentagem do material passante em cada peneira

Mh = massa do material úmido submetido ao peneiramento fino

h = umidade higroscópica do material passante na peneira de 2,0 mm

Mi = massa do material retido acumulado em cada peneira

N = porcentagem do material que passa na peneira de 2,0 mm

Com os dados obtidos elaborou-se um gráfico relacionando os diâmetros das partículas com as percentagens passantes em um conjunto de peneiras. Adjunto ao gráfico da distribuição foi relacionado uma escala que separa os tipos de solo citados anteriormente, com as suas respectivas percentagens. Através desse gráfico foi possível analisar a forma de granulometria e a faixa granulométrica predominante.

d) Limite de Liquidez (LL)

A NBR 6459/84 *Solo – Determinação do Limite de Liquidez* foi adotada para a determinação do Limite de Liquidez. Após a preparação descrita no *item 3.2.2-b) Preparação do Solo*, a amostra foi levemente umedecida com água destilada em uma cápsula de porcelana e continuamente revolvida com o auxílio de uma espátula durante pelo menos 30 minutos. Após a amostra foi transferida para a concha do aparelho Casagrande, moldando-a de forma que na parte central a espessura atingisse no máximo 10 mm. Uma ranhura foi aberta na parte central da amostra com o auxílio de um cinzel, dividindo a massa de solo em duas partes.

Após seguiu-se a determinação no aparelho Casagrande, cujo ensaio consiste em submeter à concha a um determinado número de golpes necessários para que as bordas inferiores da ranhura se unam ao longo de 13 mm de comprimento aproximadamente. Este ensaio foi repetido para a mesma amostra em pelo menos quatro teores de umidade diferentes. Esse limite foi determinado, então, através de um gráfico que relaciona o número de golpes com a umidade de cada amostra, determinando depois um valor de umidade equivalente a 25 golpes, correspondente ao valor de LL. No total foram efetuadas quatro medidas, resultando em quatro pontos, que foram usados para plotar o gráfico (anexo).



Figura 9 - Aparelho de casagrande para determinação do limite de liquidez

e) Limite de Plasticidade (LP)

Para a determinação do Limite de Plasticidade foi adotado a NBR 7180/84 *Solo – Determinação do Limite de Plasticidade*. O ensaio consiste em umedecer uma amostra de solo, previamente preparada conforme o *item 3.2.2-b*, com água destilada até se obter uma pasta homogênea de consistência plástica. Com aproximadamente 10 gramas desta amostra e formar cilindros rolando o material sobre uma placa de vidro com o uso das mãos, de forma a obter um cilindro com 3mm de diâmetro e 100 mm de comprimento (o que se verifica como gabarito de comparação), sem fragmentação. De cada rolo foram determinadas a umidade através da estufa, resultando num total de quatro valores que foram utilizados para a determinação da média, que expressa o LP.

A fórmula da umidade usada para a determinação do Limite de Plasticidade foi:

$$h(\%) = \frac{(Ph - Ps)}{(Ps - Pr)} \quad (3.14)$$

Onde:

h = umidade expressa em porcentagem;

Ph = peso da amostra úmida + recipiente (gramas);

Ps = peso da amostra seca + recipiente (gramas);

Pr = peso do recipiente (gramas).

f) Índice de Plasticidade (IP) e Índice de Contração (IC)

Com esses dois valores (LL e LP), que representam teores de umidade, foi determinado o IP simplesmente pela diferença aritmética entre o LL e o LP, lembrando que o LL representa o teor limite de umidade de passagem do estado plástico, em que o solo se apresenta trabalhável, para o estado líquido, onde não há mais resistência e trabalhabilidade alguma, e o LP o teor limite de umidade da passagem do estado semi-sólido, onde o solo sofre variação de volume com mudança da umidade, apresentando difícil trabalhabilidade, para o estado plástico. Com esses dados avaliou-se a faixa de trabalhabilidade do solo. A fórmula usada para determinação do índice de plasticidade foi:

$$IP(\%) = LL - LP \quad (3.15)$$

Num outro cálculo simples determinou-se o índice de consistência (IC), usando o valor da umidade natural, de onde puderam ser avaliadas a estabilidade e a resistência à compressão simples do solo. A fórmula usada para determinação do índice de consistência foi:

$$IC(\%) = \frac{(LL - h)}{IP} \quad (3.16)$$

Onde:

IP = Índice de Plasticidade

IC = Índice de Contração

LL = Limite de Liquidez

LP = Limite de Plasticidade

h = teor de umidade

g) Atividade de Superfície

A atividade de superfície de um mineral corresponde a suas atividades físicas e químicas decorrentes da carga superficial. A partícula sólida das frações finas do solo possui uma carga elétrica negativa, cuja intensidade depende primordialmente de suas características mineralógicas. Segundo SKEMPTON *apud* CAPUTO (1988) a atividade da superfície do mineral é definida pela razão:

$$A = \left(\frac{IP}{\% \leq 0,002mm} \right) \quad (3.17)$$

Onde:

A = Atividade de Superfície

IP = Índice de Plasticidade

%<0,002 mm = porcentagem em peso de partículas menores que 0,002 mm.

h) Classificação do Solo

Com a obtenção de todos esses resultados foi possível classificar o solo segundo o Sistema Unificado de Classificação (*Unified Classification System – USC*), o qual é realizado através de cálculos simples e comparações com tabelas padronizadas.

3.2.3 Análises Microestruturais

As análises microestruturais em geral requerem cuidados especiais na preparação da amostra, em virtude da sensibilidade dos aparelhos envolvidos. Para estas análises as amostras foram devidamente secas em estufa a temperatura de 103° - 105°C, durante 24 horas, a fim de retirar toda a umidade. Realizaram-se os ensaios de MEV e difratometria de raios-X nos materiais selecionados como agente solidificantes, bem como os testes de área superficial BET e capacidade de troca catiônica (CTC) nos materiais argilosos.

a) Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura permite a observação e análise microestrutural de objetos sólidos. Portanto, através deste ensaio é possível obter as seguintes informações:

- Morfologia ou estado cristalino das partículas;
- Detecção de pequenos teores de elementos e compostos não detectáveis pela difração de raios-X;
- Presença de materiais e minerais amorfos;

O aparelho só detecta compostos com número atômicos superior a 12, ou seja, acima do carbono.

A habilidade do microscópio à varredura em fornecer as informações descritas acima, depende da preparação da amostra. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro por vaporização a vácuo. Depois as amostras foram inseridas no Microscópio Eletrônico a Varredura modelo PHILIPS XL SÉRIES, acoplado a uma sonda EDAX, a qual detecta os elementos químicos presentes na amostra através de fótons de raios-X.

b) Difractometria de Raio-X

A análise por difração de raios-X tem como função a determinação mineralógica qualitativa do material, principalmente da fase cristalina, de modo rápido e eficiente. Em certos casos, pode ser útil para analisar os hidratos mal cristalizados.

O ensaio consiste em gerar um feixe de raios-X fazendo-o atingir a amostra. O feixe assim obtido é detectado e de acordo com sua intensidade são registrados graficamente. A identificação das substâncias cristalinas contidas na amostra analisada é feita através de um software conectado ao aparelho. Os gráficos obtidos são comparados com a carta padrão que faz parte do programa, e permite fazer a identificação das substâncias presentes.

As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios-X da marca PHILIPS modelo X'PERT, utilizando radiação de cobre ($K\alpha$ Cu). Para a identificação das

substâncias utilizou-se o banco de dados JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standards*).

c) Área Superficial BET

A área de superfície específica de um material sólido é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do sólido, expressa geralmente em cm^2 ou m^2 por grama de sólido.

O método B.E.T. baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise.

O valor da área de superfície específica foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de nitrogênio, no equipamento AUTOSORB-1 da *QUANTACHROME INSTRUMENTS*.

d) Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica dos minerais de uma argila ocorre em consequência do desequilíbrio das cargas elétricas determinadas pela substituição isomórfica no próprio reticulado cristalino, por ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e pela substituição de hidrogênio por hidroxilas (GRIM, 1968). A CTC é uma das características dos argilominerais que conferem a estes a capacidade de sorção.

Um procedimento simples e rápido para determinação da CTC pode ser encontrado na norma ASTM C 837-99 *Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay*, onde se determina a capacidade de adsorção da argila ao azul de metileno, e por consequência, sua capacidade de troca catiônica.

A capacidade de troca catiônica das argilas foi determinada pelo laboratório de solos do CIDASC (*Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina*) e método utilizado foi o recomendado pelo Boletim Técnico n°. 31 – Emater / Paraná.

3.3 Avaliação da Melhores Performances de Mistura: Resíduo/Agentes Solidificantes

3.3.1 Procedimento de Mistura e Definições das Razões

A argila natural antes do processo de mistura foi seca à temperatura ambiente durante uma semana e destorroada, a fim de permitir uma mistura homogênea com o resíduo. A dificuldade em estabelecer uma massa solidificada homogênea, sem a formação de torrões, utilizando uma argamassadeira (equipamento normalmente utilizado nas misturas de resíduo com aglomerantes hidráulicos) não foi possível, o que levou nos a avaliar outras formas de mistura. Após alguns testes verificou-se que em uma cuba de alumínio, com o auxílio de uma colher de madeira, através de movimentos circulares, o solo argiloso era incorporado ao resíduo de forma mais homogênea. Dessa forma, estabeleceu-se um tempo mínimo de mistura (20 minutos), ou até a redução total dos torrões formados durante a mistura. As razões de mistura estudadas e seus respectivos valores em massa podem ser vistos na tabela 13.

Tabela 13 - Razões de mistura resíduo/agentes solidificantes

| Razão de Mistura Resíduo/Agentes Solidificantes | Resíduo (gramas) | Argila ou Bentonita (gramas) | Cal (gramas) | Produto S/E (gramas) |
|---|------------------|------------------------------|--------------|----------------------|
| 80/20-Res/Solo Argiloso | 800 | 200 | - | 1000 |
| 70/30-Res/Solo Argiloso | 700 | 300 | - | 1000 |
| 60/40-Res/Solo Argiloso | 600 | 400 | - | 1000 |
| 50/50-Res/Solo Argiloso | 500 | 500 | - | 1000 |
| 40/60-Res/Solo Argiloso | 400 | 600 | - | 1000 |
| 80/20-Res/Bentonita | 800 | 200 | - | 1000 |
| 70/30-Res/Bentonita | 700 | 300 | - | 1000 |
| 60/40-Res/Bentonita | 600 | 400 | - | 1000 |
| 50/50-Res/Bentonita | 500 | 500 | - | 1000 |
| 40/60-Res/Bentonita | 400 | 600 | - | 1000 |
| 60/20/20-Res/Sol.Arg/Cal | 600 | 200 | 200 | 1000 |
| 50/30/20-Res/Sol.Arg/Cal | 500 | 300 | 200 | 1000 |
| 40/40/20-Res/Sol.Arg/Cal | 400 | 400 | 200 | 1000 |

3.3.4 Testes Físicos e Químicos nos Resíduos Solidificados

a) Volume Incrementado

O volume incrementado resultante da adição de materiais solidificantes ao resíduo constituiu-se um importante teste de controle operacional nos Aterros Industriais, uma vez que o custo da disposição aumenta proporcionalmente ao volume ocupado, especialmente em locais onde há limitação de áreas adequadas para instalação deste tipo de empreendimento.

O cálculo do volume de área ocupado pelo resíduo solidificado foi realizado com o auxílio de um picnômetro de 100 ml, e a descrição do método utilizado pode ser visto no *item 3.1.3-c) Densidade*. Conhecendo-se a densidade do material em g/cm³ transforma-se esta unidade para uma escala real ton./m³, cuja conversão é feita diretamente. Sabendo-se que:

$$Densidade(ton/m^3) = \frac{Massa(ton)}{Volume(m^3)} \quad (3.18)$$

Calcula-se o volume ocupado (m³) por uma tonelada de resíduo solidificado.

b) Sólidos Totais

A análise de sólidos totais é considerada pela EPA como uma das análises mais empregadas na avaliação da eficiência dos processos de solidificação. Em especial, no caso de resíduos orgânicos é importante que se analise a parcela de fração orgânica através da determinação da parcela volátil.

Para cada razão de mistura efetuou-se a análise de sólidos total, cujo método encontra-se descrito no *item 3.1.3-b) Sólidos*.

c) Óleos e Graxas

A análise de óleos e graxas da fração sólida do produto solidificado/estabilizado foi realizada para avaliar o grau de redução dos teores de óleos e graxas obtidos após o processo de mistura, permitindo também avaliar a eficiência de retenção dos agentes solidificantes após o ensaio de lixiviação.

O método utilizado para realizar este ensaio está descrito no *item 3.1.4-f) Óleos e Graxas – procedimento C*.

d) Ensaio de Lixiviação (NBR 10.005)

Após as misturas todas as amostras foram submetidas ao ensaio de lixiviação conforme a NBR 10.005. Para cada razão de mistura foram realizados três ensaios a fim de obter um número mínimo de amostras para realização de todas as análises químicas.

Uma descrição detalhada dos procedimentos para o ensaio de lixiviação encontra-se no *item 3.1.5- Ensaio de Lixiviação*.

3.3.3 Análises Químicas nos Extratos Lixiviados

Após o ensaio de Lixiviação as amostras foram filtradas em um conjunto de filtração a vácuo, através de uma membrana com porosidade 0,45 µm, e os extratos devidamente preservados com ácido clorídrico e ácido sulfúrico até pH<2 para as análises de óleos e graxas e demanda química de oxigênio, respectivamente.

a) Óleos e Graxas

A análise de óleos e graxas dos extratos lixiviados foi realizada com o fim de avaliar a eficiência de retenção dos contaminantes orgânicos pelos agentes solidificantes frente às condições do ensaio de lixiviação.

Esta análise foi escolhida como critério, para a escolha de uma razão de mistura eficiente, devido sua facilidade analítica e seu baixo custo de realização em comparação com outras análises mais especializadas, tais como: BTEX, HPAs e COT. O método utilizado para realizar este ensaio está descrito no *item 3.1.4 - f) Óleos e Graxas – procedimento A*.

b) Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio foi realizada apenas para efeito de comparação com diversos estudos realizados em percolados e lixiviados, pois não revela necessariamente a parcela de contaminantes orgânicos que está sendo lixiviado, uma vez que os agentes de solidificação utilizados (o solo argiloso, a bentonita e a cal) também liberam compostos inorgânicos, tais como sais que podem mascarar a avaliação da eficiência do processo. Uma descrição detalhada do método utilizado para a determinação da DQO pode ser observada no *item 3.1.4 - e) Demanda Química de Oxigênio*.

3.4 – Avaliação do Comportamento do Resíduo Solidificado/Estabilizado em uma Célula Piloto de Aterro

Considerando que o ensaio de lixiviação recomendado pela NBR 10.005 (ABNT, 1987) não reflete muitas vezes as condições ambientais a que o resíduo industrial fica exposto, decidiu-se avaliar o potencial de lixiviação dos contaminantes contidos na massa solidificada, através do monitoramento sistemático do percolado gerado em um aterro industrial em escala piloto, projetado justamente para este fim.

3.4.1 Descrição da Instalação Piloto da Célula de Aterro

A célula piloto de Aterro foi construída em material acrílico, com lâminas de acrílico de 6 mm e 8 mm de espessura. A figura 10 mostra as camadas de base e de cobertura do material solidificado/estabilizado, bem como as dimensões da célula.

Na montagem da célula foram utilizados como material de fundo pedrisco, areia grossa e manta geotêxtil, antes da camada de resíduo solidificado. Na camada de cobertura utilizou-se areia grossa, a fim de que toda a precipitação simulada pudesse percolar pela massa de resíduo solidificada.

Para a montagem da célula escolheu-se a razão de mistura de 40% de resíduo e 60% de solo argiloso, por ter apresentado a melhor eficiência de retenção de óleos e graxas nos extratos lixiviados.

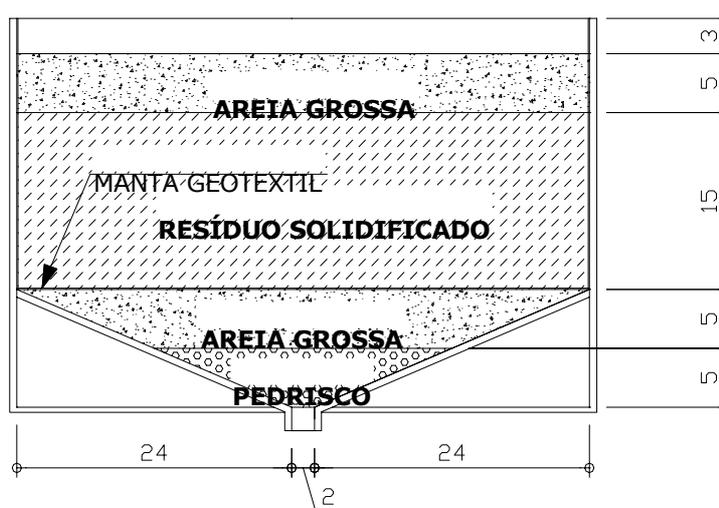


Figura 10 - Perfil e dimensões da célula de aterro

Foram utilizados 30 kg de borra de petróleo e 45 kg de solo argiloso previamente seco e destorroado. A mistura foi feita em uma betoneira com capacidade de 120 litros. O tempo total de mistura foi de 45 minutos após a adição do solo argiloso.

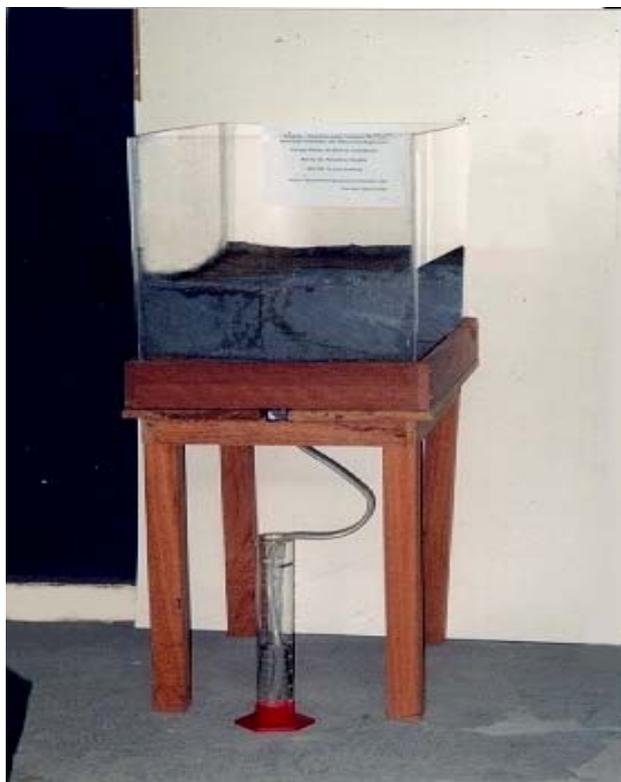


Figura 11 - Instalação experimental da célula piloto de aterro

3.4.2 Metodologia e Definição da Precipitação Pluviométrica

Para justificar a escolha do tipo de precipitação a ser simulada, seguiu-se o seguinte critério:

- a) Escolha de um posto climatológico que possuísse dados históricos de precipitações de pelo menos 50 anos, e que representasse a realidade das precipitações ocorridas no Aterro Industrial e Sanitário de Blumenau.
- b) Aquisição e análise dos dados de precipitação referente a uma série histórica de dados de pelo menos 50 anos;
- c) Escolha de um mês com dados de precipitações elevadas;
- d) Análise da distribuição das chuvas referente ao mês escolhido, a fim de subsidiar a definição das variáveis a serem simuladas no aterro piloto: precipitação mensal, número de dias de chuva, intensidade, duração e frequência.

a) Escolha do Posto Climatológico

Escolheu-se os dados referentes ao posto climatológico denominado Itoupava Central, tendo em vista a proximidade deste do local do Aterro Industrial de Blumenau.

Tabela 14 - Dados hidrográficos do posto climatológico - Itoupava Central

| Dados da Estação | Código D264D1D |
|-------------------------------------|---------------------------|
| Nome | Itoupava Central |
| Bacia | Atlântico, Trecho Sudeste |
| Sub-Bacia | Rio Itajaí-Açú |
| Rio | Itajaí-Açú |
| Estado | Santa Catarina |
| Município | Blumenau |
| Responsável | ANA |
| Operadora | SDM |
| Latitude | -26:45:15 |
| Longitude | -49:5:D |
| Área de Drenagem (km ²) | - |
| Altitude (m) | 65 metros |

Fonte: Agência Nacional da Água (www.ana.gov.br)

b) Aquisição e Análise dos Dados de Precipitação

Obteve-se acesso a base de dados de precipitação pluviométrica da referida estação através do site www.hidroweb.aneel.gov.br. Os dados disponíveis continham as seguintes informações:

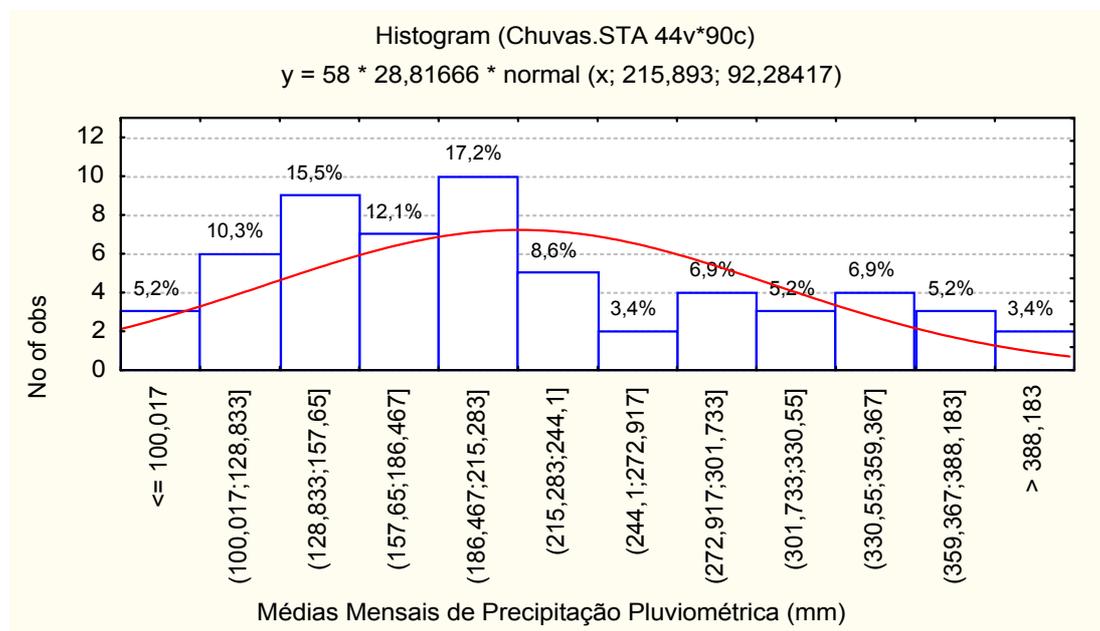
- a) dados de precipitações desde os anos 1941 a 1999 – totalizando cerca de 58 anos de registros históricos de chuvas.
- b) dados de precipitações médias anuais referentes aos anos 1941-1999;
- c) dados de precipitações médias mensais referentes aos meses de jan – dez (série histórica 58 anos);
 - a) dia, mês e ano das precipitações máximas ocorridas nestes 58 anos;
 - b) número de dias com chuvas ocorridas em cada mês (série histórica 58 anos).

c) Análise Estatística dos Dados de Precipitação

Com base na série histórica de dados para a estação Itoupava Central, o mês de **fevereiro** foi considerado o mês mais chuvoso atingindo precipitações de até 417,00 mm de chuva em determinados anos.

Nesta etapa foi necessário avaliar a distribuição das chuvas no decorrer de 58 anos para o mês de fevereiro.

Figura 12 - Histograma de distribuição das médias mensais de precipitação pluviométrica da Estação Itoupava Central, fevereiro (1941-1999)

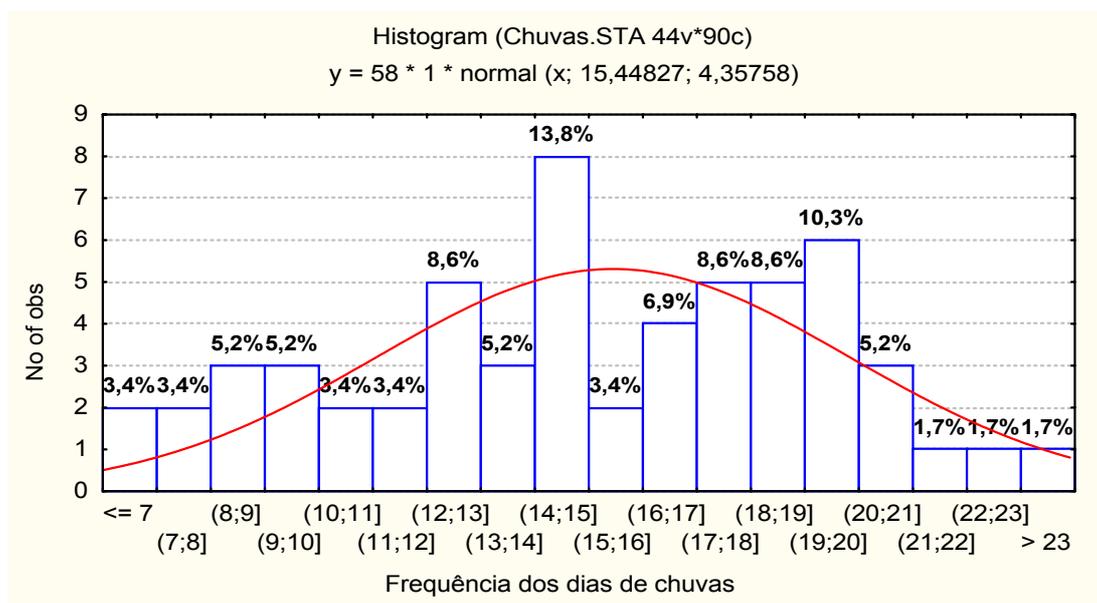


Através do histograma de distribuição (figura 12), observou-se que 17,2% dos dados de precipitação referente aos anos 1941-1999 situam-se na faixa de 186,46 mm a 215,28 mm. Observou-se também que a curva de distribuição possui um formato achatado, característico no caso de dados que possuem grande variabilidade e elevado desvio padrão (92,28 mm).

Visto que a média 215,89 mm situou-se dentro da faixa de variação dos dados de chuva de maior frequência (17,2%), definiu-se utilizar este valor como padrão para a simulação do valor total de precipitação mensal.

A frequência do número de dias chuvosos é um fator importante na escolha do total de dias que se deseja simular a precipitação no aterro piloto. Os dados da série histórica revelam que para o mês de fevereiro de 1941-1999 a maior frequência (13,8%) de dias com chuva situou-se entre 14-15 dias, conforme pode ser visto na figura 13.

Figura 13 - Histograma de distribuição da freqüência dos dias de chuva para a Estação Itoupava Central (1941-1999)



Com base nestas informações definiu-se simular uma precipitação pluviométrica com as seguintes características: a) número de dias com chuva no mês: 15 dias; b) duração da chuva: 30 minutos; c) intensidade: 30 mm/h; d) precipitação: 215 mm/mês.

3.4.3 Análises Físicas e Químicas no Resíduo Solidificado/Estabilizado

Para caracterizar a massa de resíduo solidificado/estabilizado disposto na célula piloto de aterro foi realizado os seguintes testes: a) hidrocarbonetos, b) metais, c) óleos e graxas, d) densidade, e e) sólidos. Os procedimentos analíticos de cada um destes ensaios podem ser vistos no *item 3.1.3 e 3.1.4* deste capítulo.

3.4.4 Análises Físicas e Químicas no Percolado

Para avaliar o total de contaminantes passíveis de serem percolados frente às condições de precipitação adotada, realizou-se as seguintes análises: a) óleos e graxas, b) demanda química de oxigênio, c) hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), e) benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), f) sólidos totais, fixos e voláteis, g) pH. Os procedimentos analíticos e os métodos utilizados para realização destas análises encontram-se descritos no *item 3.1.3 e 3.1.4* deste capítulo.

Capítulo 4

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos em cada uma das etapas propostas no capítulo 3 – *Materiais e Métodos*. Inicialmente são apresentados os resultados de caracterização do resíduo e em seguida dos materiais utilizados no processo de solidificação/estabilização do resíduo. Na segunda etapa do trabalho serão abordados os resultados de testes físicos e físico-químicos realizados nos produtos solidificados, bem como nos seus respectivos extratos lixiviados, a fim de subsidiar a escolha de uma razão de mistura resíduo/agente solidificante adequada do ponto de vista técnico e ambiental. A última etapa da fase experimental do trabalho consiste na avaliação ambiental do produto solidificado, escolhido como adequado, frente a condições críticas de precipitação durante o período de um mês, utilizando uma célula de aterro em escala de laboratório.

4.1 Caracterização do Resíduo

Os resultados de caracterização apresentados têm como objetivo primário a classificação do resíduo, segundo a NBR 10.004 da ABNT – “*Classificação de Resíduos*”. Além dos ensaios de caracterização, realizaram-se análises que revelam características importantes do resíduo (teor de umidade, sólidos, densidade e poder calorífico), as quais poderão contribuir para futuros estudos de valorização ou tratamento do mesmo. Os resultados destes testes podem ser vistos na tabela 15.

Tabela 15 - Características físicas e químicas do resíduo da borra de petróleo

| Parâmetros | Média | Desvio Padrão | Máximo | Mínimo |
|-------------------------------------|---------|---------------|---------|---------|
| pH | 7,65 | ±0,27 | 7,82 | 7,34 |
| Teor de Umidade (%) | 43,33 | ±5,77 | 50,00 | 40,00 |
| Sólidos Totais (%) | 61,28 | ±6,29 | 69,34 | 51,33 |
| Sólidos Fixos (%) | 63,32 | ±2,85 | 68,28 | 59,67 |
| Sólidos Voláteis (%) | 36,67 | ±2,86 | 40,32 | 31,71 |
| Densidade (g/cm ³) | 1,33 | ±0,04 | 1,36 | 1,30 |
| Poder Calorífico Superior (kcal/kg) | 3507,84 | ±222,35 | 3764,50 | 3373,74 |

Os resultados de pH indicam que o resíduo analisado não apresenta características reativas, pois segundo a NBR 10.004, resíduos com pH < 2 e > 12 são considerados reativos. O teor de sólidos voláteis (36,67%) indica a fração de compostos orgânicos, que no caso da borra de petróleo é representado pelos hidrocarbonetos voláteis tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e outros hidrocarbonetos facilmente volatilizáveis à temperatura de 550°C. O elevado teor de sólidos fixos (63,32%) sugere a presença de materiais inertes, como areia e frações de argila, comuns neste tipo de resíduo.

Com respeito à densidade o valor encontrado (1,33 g/cm³) foi bem inferior aos valores de densidade determinados por Castilhos Jr. et al. (2000) para resíduos de galvanoplastia (2,24 – 2,42 g/cm³) e equivalente aos resíduos da indústria têxtil (1,51 g/cm³) estudados por Prim (1998). A densidade é um parâmetro operacional muito útil no caso de disposição de resíduos em aterros, pois permite calcular o volume ocupado pelo resíduo na célula de aterro, no caso da borra de petróleo a disposição de uma tonelada de resíduo ocuparia um volume equivalente de 0,75 m³.

O valor do poder calorífico superior (3.507,84 kcal/kg) obtido para a borra de petróleo indica a possibilidade de valorização energética do resíduo em fornos de cimenteira e de cal. A *FEPAM-RS estabelece* um Poder Calorífico Inferior (PCI) mínimo de 2.700 kcal/kg (11.300 KJ/Kg), em base seca, para que um resíduo seja utilizado na geração de energia, substituindo os combustíveis regulares. Já a CETESB-SP e a FEAM-MG exigem que o resíduo tenha um PCI maior ou igual a 11.620 kJ/kg. Em comparação com alguns materiais combustíveis, pode-se afirmar que a borra de petróleo apresentou um poder calorífico similar ao da lenha (3.300 kcal/kg) e cerca de 1/3 superior ao poder calorífico encontrado em bagaço de cana com 50% de umidade (2.257 kcal/kg).

A tabela 16 apresenta os resultados para os testes de reatividade, inflamabilidade, corrosividade, toxicidade e patogenicidade.

Tabela 16 - Resultado dos testes de classificação para a borra de petróleo

| Variáveis | Resultados | Limites Fixados (NBR 10.004) |
|----------------------------|----------------|-------------------------------|
| Inflamabilidade (°C) | 75,50 | <60°C |
| Corrosividade (mm/ano) | 0,17 | >6,35 mm/ano |
| Reatividade: | | |
| Sulfeto (H ₂ S) | NR | > 500 mg H ₂ S/kg* |
| Cianeto (HCN) | NR | > 250 mg HCN/kg* |
| Toxicidade aguda (DL 50) | ND | < 50 mg/Kg |
| Patogenicidade: | | |
| <i>E. coli</i> | ND | Não fixa parâmetros |
| <i>S. aureus</i> | ND | |
| <i>P. aeruginosa</i> | ND | |
| Coliformes Totais | 1,0 NMP/100 ml | |
| Coliformes Fecais | ND | |

* limites fixados pela EPA (*Interim Guidance for Reactive Cyanide – SW-846*)

(ND) Não Detectado; (NR) Não Realizado

Observa-se que a borra de petróleo não ultrapassou nenhum dos limites fixados pela NBR 10.004 quanto às características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade aguda e patogenicidade. No entanto, a presença de substâncias consideradas perigosas pela NBR 10.004 foram detectadas na massa bruta do resíduo (tabela 17), conferindo ao resíduo, periculosidade (classe I), exigindo, portanto, cuidados especiais com o resíduo em todas as etapas do gerenciamento, desde o manuseio, acondicionamento, transporte, tratamento e /ou disposição.

Tabela 17 - Elementos orgânicos presentes no resíduo borra de petróleo

| Variáveis | Resultados | Limites Fixados (NBR 10.004) |
|--------------------------------|------------|----------------------------------|
| Fenol (mg/kg) | 4,5 | Anexo D – listagem 4 |
| Benzeno (mg/kg) | 924,4 | 20 mg/kg - anexo J listagem 10 |
| Tolueno (mg/kg) | 270,3 | Anexo D – listagem 4 |
| Etilbenzeno (mg/kg) | 66,3 | - |
| σ-xileno (mg/kg) | 47,5 | - |
| m,ρ-xileno (mg/kg) | 86,6 | - |
| Benzo(a)Pireno (mg/kg) | 9.936,25 | 0,02 mg/kg – anexo J listagem 10 |
| Naftaleno (mg/kg) | 6,63 | Anexo D – listagem 4 |
| Fenantreno (mg/kg) | 209,81 | - |
| Antraceno (mg/kg) | 98,29 | - |
| Hidrocarbonetos Totais (mg/kg) | 16.294,9 | - |
| Óleos e Graxas Totais (%) | 15-47 | 10%* |

*DZ 1311 Destinação de Resíduos – FEEMA-RJ

O resultado das análises de orgânicos na massa bruta de resíduo indica a presença significativa de compostos orgânicos voláteis, bem como elevados teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dos quais o benzo(a)pireno representa a maior fração. Os elevados percentuais de óleos e graxas também indicam a necessidade de um tratamento prévio antes da disposição do resíduo no solo.

Segundo a Diretriz 1311 – “Destinação de Resíduos” da *Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente* (FEEMA – RJ), resíduos com percentual acima de 10% de óleos e graxas deverão ter o mesmo tratamento dado aos resíduos industriais perigosos (Classe I). Entre as substâncias detectadas na massa bruta do resíduo, pelo menos cinco estão listadas no anexo D da listagem n.º 4 - *Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos* - da NBR 10.004, a saber: o fenol, o benzeno, o tolueno, o benzo(a)pireno e o naftaleno. Destas substâncias a norma fixa limites de concentração apenas para o benzeno e o benzo(a)pireno, cujas concentrações limites são 20 mg/kg e 0,02 mg/kg respectivamente, conforme o anexo J da listagem n.º 10 - *Concentração mínima para caracterizar o resíduo como perigoso*. A FEPAM-RS em sua Norma Técnica 01/99 - *Diretrizes para o licenciamento de fornos de clínquer para co-processamento de resíduos*, considera as substâncias orgânicas presentes nos resíduos, constantes do anexo D da listagem n.º 04, da NBR 10.004 de difícil destruição térmica.

Tabela 18 - Análise dos extratos lixiviados da borra de petróleo

| Variáveis | Resultado | Limites Fixados NBR 10.004 |
|--|---------------|--|
| Cromo VI (mg.L ⁻¹) | <0,05 | |
| Fenóis (mg.L ⁻¹) | <0,10 | |
| Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹) | 18,00 - 27,11 | 20 mg.L ⁻¹ – CONAMA n. 20/86 |
| Alumínio (mg.L ⁻¹) | 1,90 | |
| Arsênio (mg.L ⁻¹) | <0,001 | 5,00 mg.L ⁻¹ - anexo G listagem 7 |
| Bário (mg.L ⁻¹) | 13,00 | 100 mg.L ⁻¹ – anexo G listagem 7 |
| Cádmio (mg.L ⁻¹) | 0,01 | 0,50 mg.L ⁻¹ – anexo G listagem 7 |
| Cálcio (mg.L ⁻¹) | 345,00 | |
| Chumbo (mg.L ⁻¹) | 0,08 | 5,00 mg.L ⁻¹ – anexo G listagem 7 |
| Cobre (mg.L ⁻¹) | 0,01 | |
| Cromo (mg.L ⁻¹) | 0,50 | 5,00 mg.L ⁻¹ – anexo G listagem 7 |
| Estanho (mg.L ⁻¹) | <0,01 | |
| Ferro (mg.L ⁻¹) | 210,00 | |
| Magnésio (mg.L ⁻¹) | 22,90 | |
| Manganês (mg.L ⁻¹) | 4,40 | |
| Níquel (mg.L ⁻¹) | 0,10 | |
| Zinco (mg.L ⁻¹) | 1,25 | |
| Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹) | 2,80 | |
| Sulfato (mg.L ⁻¹) | 138,00 | |

A análise dos extratos lixiviados da borra de petróleo (Tabela 18) revelou que as concentrações de metais foram relativamente baixas comparadas aos limites fixados pela NBR 10.004 em seu Anexo G listagem n.º 7 – *Concentração: limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação.*

As concentrações do arsênio e cádmio tiveram valores abaixo do mínimo detectável pelo método de detecção, já o bário, o chumbo e o cromo total foram encontrados, porém em concentrações bem inferiores aos limites estabelecidos pela norma. Entre os elementos que apresentaram maior concentração, está o cálcio, o ferro, o sulfato, o magnésio e o manganês. Elementos estes que a NBR 10.004 não faz referência.

Observou-se que o fenol não foi detectado no extrato lixiviado, provavelmente em virtude da baixa concentração do elemento (4,5 mg/kg) presente na massa bruta. O teor de óleos e graxas apresentou uma concentração de 18 mg/l a 27,11 mg/l, ultrapassando em alguns ensaios o limite de 20 mg/l, estabelecido pela Resolução CONAMA nº 20/86 para efluentes de qualquer fonte poluidora. Além disso, é importante ressaltar 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.

4.2 Caracterização dos Agentes S/E

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização dos materiais empregados para a estabilização/solidificação da borra de petróleo. Os resultados apresentados nesta etapa identificam características físicas e mineralógicas que conferem a estes materiais propriedades estabilizantes, tais como tipos de minerais presentes, área de superfície específica, capacidade de troca catiônica e outras características físicas indiretamente envolvidas no processo de retenção de poluentes orgânicos por argilas.

4.2.1 Propriedades Físicas do Solo Argiloso

a) Granulometria

A curva granulométrica obtida para o solo argiloso pode ser visto na figura 14.

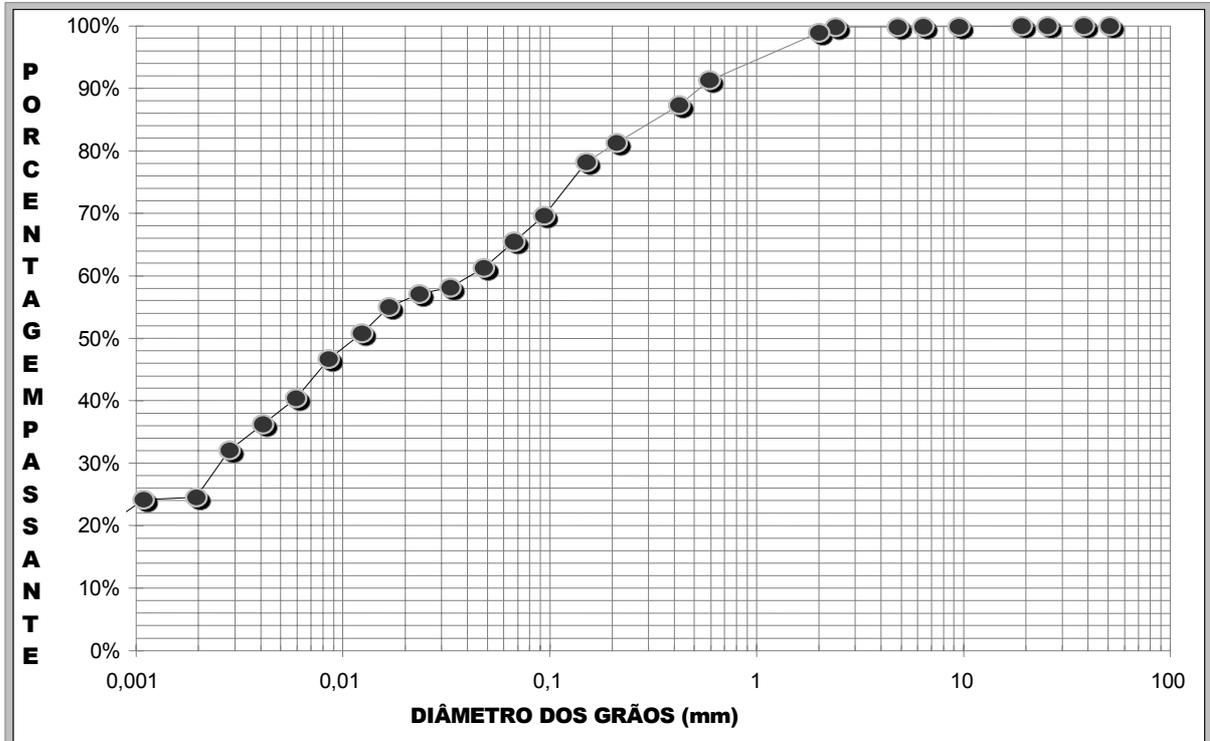


Figura 14 – Curva granulométrica – solo argiloso

De acordo com a curva granulométrica, a fração do diâmetro dos grãos ficou assim dividida: argila – 24,97%, silte – 46,46%, areia fina – 15,83%, areia média – 11,68%, areia grossa – 0,88% e pedregulho – 0,18%. Os resultados indicam que o solo apresenta uma grande porcentagem de partículas finas, sendo a maior parte destas composta por silte. Observou-se também que o solo analisado apresentou uma granulometria bem distribuída de forma seqüencial, sem intercalações representativas.

b) Ensaio Físicos

Para solos cuja textura tenha uma parcela significativa de fração fina, não basta o ensaio de granulometria para caracterizá-lo, pois suas propriedades plásticas dependem do teor de umidade. Os resultados dos ensaios de umidade natural, limite de liquidez, limite de plasticidade, índice de plasticidade, índice de contração e atividade de superfície podem ser observados na tabela 19.

Tabela 19 - Resultado dos ensaios físico no solo argiloso

| Ensaio Físico | Resultados |
|-------------------------|------------|
| Umidade Natural | 31% |
| Limite de Liquidez | 46% |
| Limite de Plasticidade | 36% |
| Índice de Plasticidade | 10% |
| Índice de Contração | 1,50 |
| Atividade de Superfície | 0,41 |

Conforme a classificação de JENKINS, citado por CAPUTO (1988) o solo ficou caracterizado como medianamente plástico, pois o valor de IP situa-se dentro da faixa de 7 a 15%. Estes resultados indicam que a parcela de água na massa de solo deve estar dentro dessa faixa de umidade (36% a 46%) para torná-lo trabalhável.

O Índice de Contração obtido foi de 1,50 classificando o solo como de consistência dura, pois valores de IC superiores a 1,00 indicam que o solo possui uma resistência mecânica à compressão maior que 4 kg/cm².

Em relação à Atividade de Superfície, o solo foi caracterizado conforme a denominação de Skempton citado por Caputo (1988) como solo inativo, fazendo parte do grupo dos que se formam nos depósitos de água doce.

c) Classificação do Solo

O solo foi classificado pelo método mais utilizado em nível internacional: o Sistema Unificado de Classificação (*Unified Classification System – USC*).

De acordo com esse sistema o solo foi classificado como *Solos Finos*, pois um valor acima de 50% em peso dos seus grãos passou pela peneira #200 (0,074mm). Numa classificação mais precisa, considerando suas características plásticas, o solo foi classificado como *Siltoso de Baixa Compressibilidade – (ML)*, onde M quer dizer silte e L baixa compressibilidade, pois o LL encontrado foi 46%, ficando um pouco abaixo do limite de 50%. Portanto, o solo foi caracterizado como de baixa compressibilidade.

Além disso, analisando-se o gráfico (anexo I-a) que relaciona o LL e o IP notou-se que o solo ficou dentro da faixa siltosa de baixa compressibilidade. Segundo o gráfico de plasticidade (anexo I-b) a intersecção das retas entre o índice de plasticidade e o limite de liquidez resultou em um ponto localizado na região dos siltes inorgânicos de mediana compressibilidade e dos siltes orgânicos.

4.2.2 Propriedades Microestruturais

Nos materiais argilosos (argila e bentonita) além das análises microestruturais de DRX e MEV, fez-se a determinação da área superficial BET e da capacidade de troca catiônica (CTC), com o objetivo de verificar a influencia destas características na capacidade de adsorção dos elementos orgânicos.

Os resultados destes testes para cada um dos materiais são apresentados e discutidos nos itens seguintes.

a) Solo Argiloso

A composição elementar do solo argiloso, bem como sua morfologia é apresentada na figura 15.

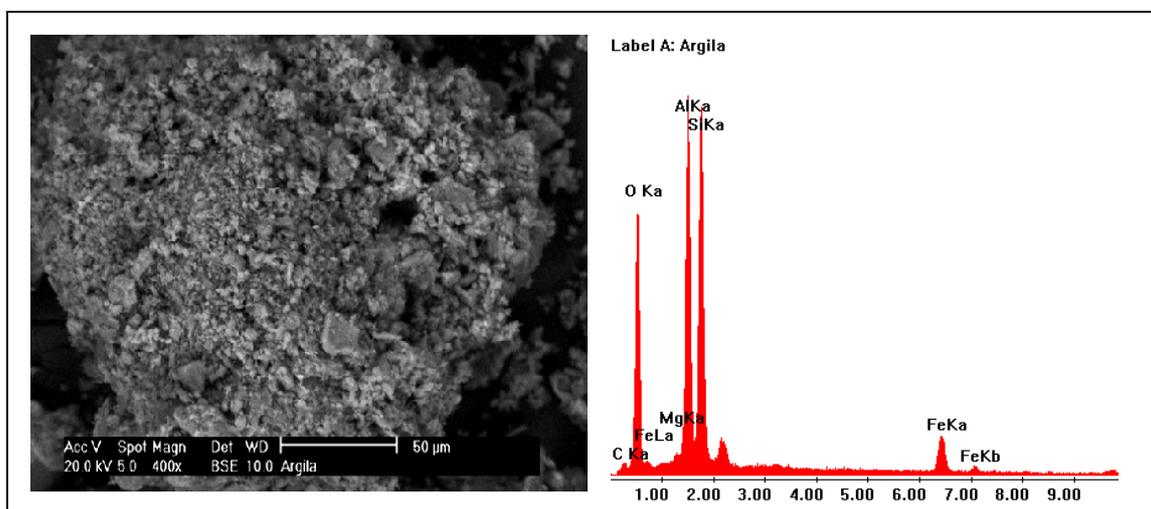


Figura 15 – Micrograma e EDX do solo argiloso

Os resultados do EDX revelam a presença dos seguintes minerais: sílica (17,40%), alumínio (16,62%), ferro (6,22%) e magnésio (0,42%). A presença de carbono (13,06%) indica a natureza orgânica do solo. O micrograma da argila mostra as características morfológicas da argila. A análise de difração de raios-X, por sua vez permitiu a identificação dos cristais presentes na massa argilosa.

Na análise de DRX (figura 16) detectou-se a presença de minerais como o quartzo (SiO_2) e a caulinita $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$.

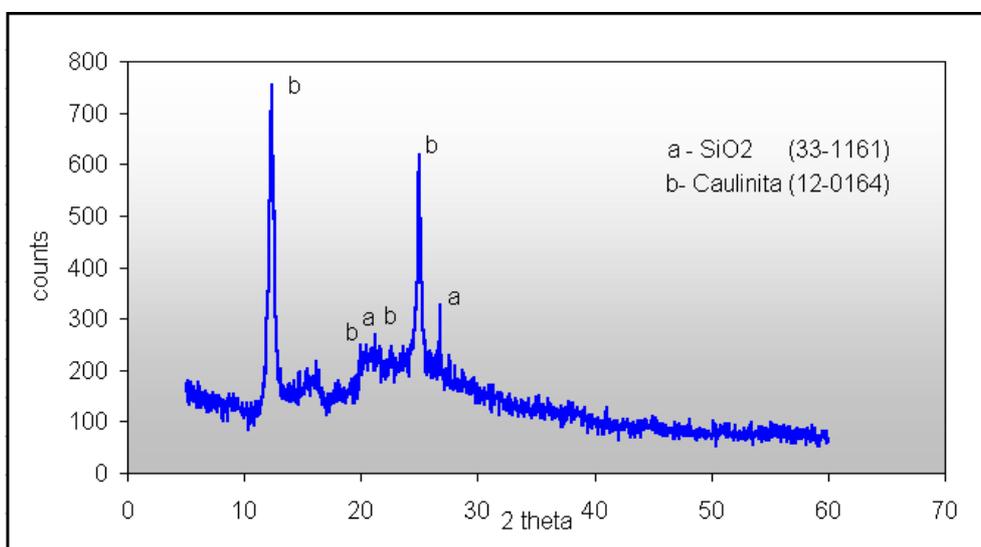


Figura 16 – Difratograma do solo argiloso

O resultado das análises de pH, capacidade de troca catiônica e área superficial BET podem ser observados na tabela 20.

Tabela 20 - pH, CTC e área superficial BET do solo argiloso

| Parâmetros | pH | CTC (cmol/l ou mEq/100 g) | Área Superficial BET (m ² /g) | Tamanho Médio dos Poros (Å) |
|---------------|-----|---------------------------------|---|--------------------------------------|
| Solo Argiloso | 5,2 | 8,53 | 27 | 172 |

O solo argiloso apresentou baixos valores de pH e baixa capacidade de troca catiônica. Segundo Grim (1968) nas caulinitas as ligações quebradas são provavelmente o que mais contribui para a capacidade de troca catiônica.

Os valores encontrados estão em conformidade com determinações de CTC reportadas por Grim (1968) em argilas deste grupo (3-15 meq/100 g). A determinação da superfície específica pelo método BET¹ resultou em $\pm 27 \text{ m}^2/\text{g}$. Embora a área superficial não identifique algum argilomineral em particular, pois esta característica

¹ BET – S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller. Journal Amer. Chem. Soc., 60, 309 (1938).

pode variar em função do tamanho e distribuição das partículas, e da presença de fendas e poros na amostra, o valor encontrado foi semelhante ao determinado por Escard *apud* Grim (1968) para amostras de caulinita: 22 m²/g.

A análise da isoterma da argila indicou pouco volume adsorvido em pressões relativas reduzidas, revelando a baixa quantidade de microporos. Verificou-se uma maior adsorção em P/Po acima de 0,8 indicando adsorção em macroporos e na superfície externa. Pelo método BJH² verificou-se uma sensível adsorção nos poros com diâmetro entre 50 e 2000 Å (responsáveis por 90% do volume total adsorvido – 10,4% microporos, 58,4% mesoporos e 31,2% macroporos). O diâmetro médio encontrado nos poros foi de ± 172 Å.

b) Bentonita

A composição elementar da bentonita, bem como sua morfologia pode ser observada na figura 17.

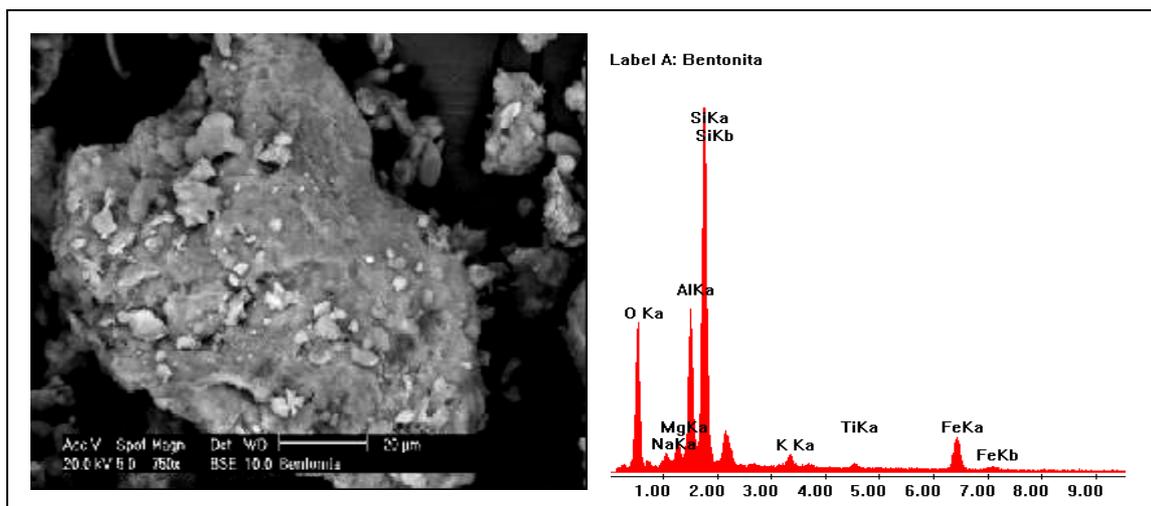


Figura 17 – Micrografia e EDX da bentonita comercial

Os resultados revelam a presença dos seguintes elementos: sílica (29,88%), alumínio (13,21%), ferro (8,83%), magnésio (2,15%), sódio (1,87%) e potássio (1,34%).

² BJH – E. P. Barret, L. G. Joyner and P. P. Halenda. Journal Amer.Chem. Soc., 73, 373 (1951).

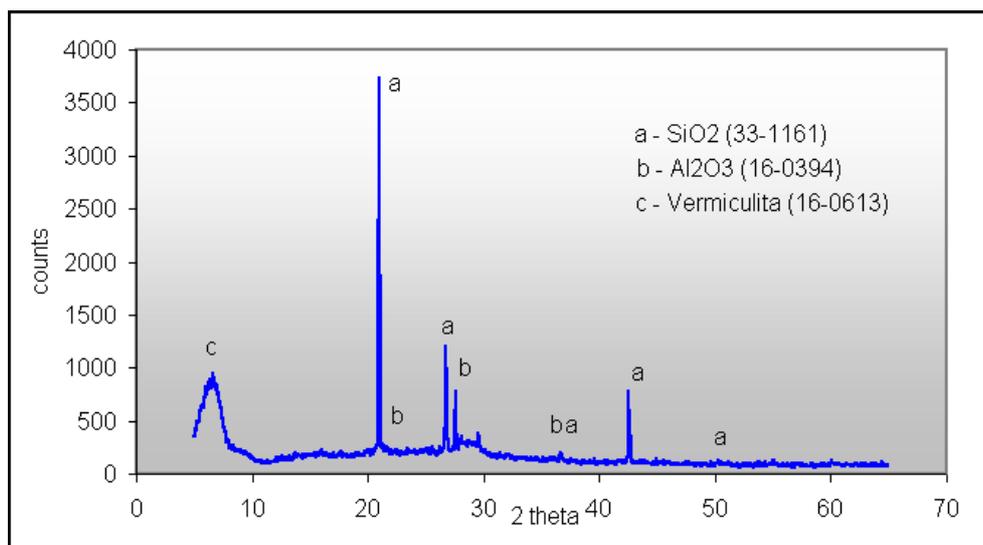


Figura 18 – Difratoograma da bentonita comercial

O difratograma indicou a presença de vermiculita $(OH)_4 (Mg.Ca)_x(Si_{8-x}Al_x)(Mg.Fe)_6O_{20} \cdot y H_{20}$, sendo $x = 1$ a $1,4$ e $y \sim 8$, um argilo mineral com características de expansibilidade semelhante a das montmorilonitas. Também foram encontrados minerais do grupo dos silicatos, como o quartzo (SiO_2) e dos óxidos, como a bauxita (Al_2O_3).

O resultado das análises de pH, capacidade de troca catiônica e área superficial BET na bentonita podem ser observados na tabela 21.

Tabela 21 - pH, CTC e área superficial BET da bentonita comercial

| Parâmetros | pH | CTC (cmolc/l ou mEq/100 g) | Área Superficial BET (m ² /g) | Tamanho Médio dos Poros (Å) |
|---------------------|-----|----------------------------------|---|--------------------------------------|
| Bentonita Comercial | 9,5 | 38,48 | 111 | 57 |

Observou-se altos valores de pH e capacidade de troca catiônica, embora muitos autores reportam valores bem superiores (100-150 meq/100 g) encontrados em argilas do tipo vermiculitas. Segundo Grim (1968) nas esmectitas e nas vermiculitas, as substituições de carga dentro da própria camada são responsáveis por cerca de 80% do total da capacidade de troca catiônica destas argilas. A determinação da superfície específica pelo método BET¹ resultou em ± 111 m²/g.

A análise da isoterma de dessorção exibiu uma histerese, o que é característica de sólidos com presença de microporos (diâmetros com até 20 Å) em associação com mesoporos (diâmetro de 20 Å até 500 Å), pois em sólidos mesoporosos o mecanismo de adsorção não é o mesmo da dessorção. A forma da curva da histerese apresentado pelo argilomineral corresponde, na média, a poros do tipo fenda. Pelo método BJH² (Barret, Joyner e Halenda) a avaliação da distribuição do tamanho de poros indica, neste caso, que a estrutura é constituída essencialmente de micro e mesoporos, com contribuição maior do último (46% mesoporos, 34% microporos e 20% de macroporos do volume total adsorvido). O diâmetro médio dos poros foi de 57 Å e, de acordo com o método HK³ (Horvath-Kawazoe) para a faixa de microporos, o material apresenta poros com largura entre 5 e 7 Å.

c) Cal

Os resultados dos ensaios microestruturais (MEV e DRX) são apresentados nas figuras 19 e 20.

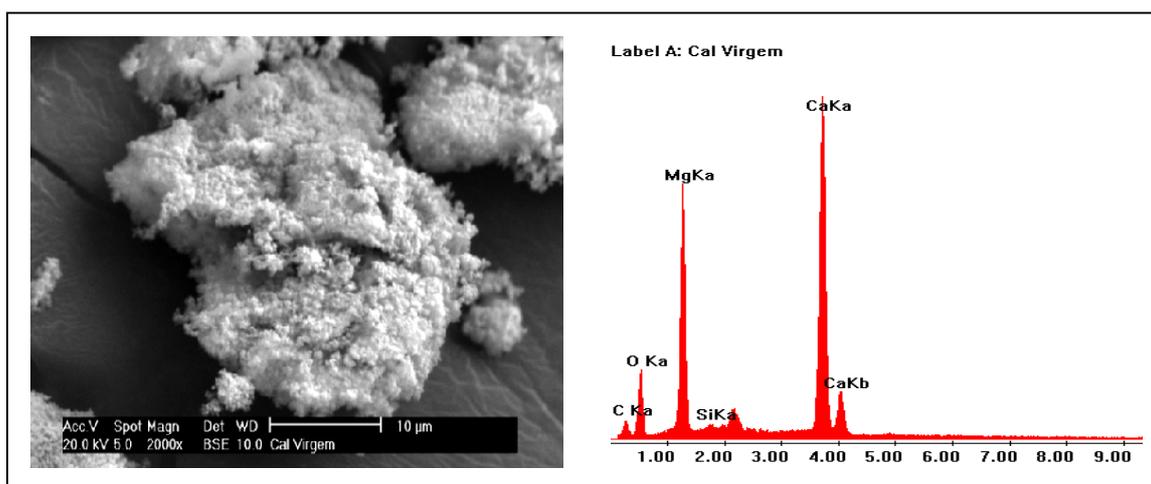


Figura 19 – Micrografia e EDX da cal

Os resultados revelam a presença dos seguintes elementos: cálcio (30,63%), magnésio (19,04%) e sílica (0,33%). O elevado percentual de carbono (16,66%) e oxigênio (33,35%), ocorrem devido à presença de carbonatos e bicarbonatos.

³ HK – G. Horvath and K. Kawazoe. Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. Journal Chem. Eng. Japan, vol. 16, n. 5, 1983. P. 470-475.

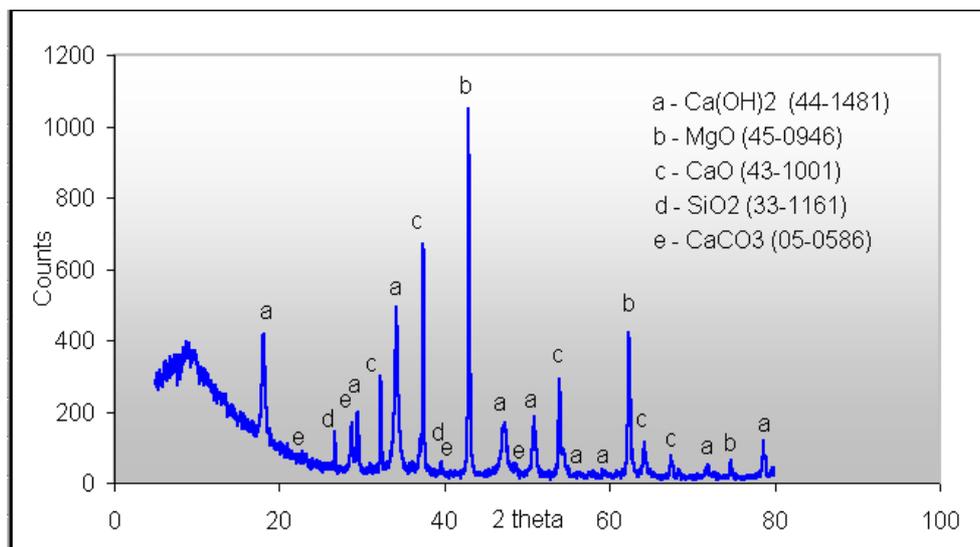


Figura 20 – Difratoograma da cal

O difratograma detectou-se a presença de minerais como o quartzo (SiO₂), calcita (CaCO₃), óxido de cálcio, mais conhecido como cal virgem (CaO), cal extinta ou apagada (Ca(OH)₂) e óxido de magnésio (MgO).

4.3 Performances das Razões de Misturas

Os resultados desta etapa visam de uma forma geral subsidiar a escolha de uma performance de mistura capaz de proporcionar melhoramento das propriedades físicas do resíduo, bem como sua eficácia de retenção dos poluentes frente aos ensaios de lixiviação NBR 10.005. Os critérios de avaliação da melhor performance envolvem basicamente o teor de óleos e graxas passível de ser lixiviado da massa estabilizada, e o incremento de volume provocado pela adição dos materiais solidificantes/estabilizantes.

4.3.1 Resultados das Análises Físicas e Químicas

Os resultados das análises realizadas para as diversas razões de misturas estão apresentados na tabela 22.

Tabela 22 – Análises físicas e químicas das diversas razões de misturas

| Razões de Misturas | Variáveis | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------|---------------------|
| | Densidade (g/cm ³) | Vol Ocupado (m ³) | OeG Mistura (%) | OeG Lixiviado. (mg/l) | Sólidos Totais (%) | Umidade (%) | DQO (mg/l) |
| Resíduo | 1,33 ± 0,04 | 0,75 ± 0,02 | 47,51 ± 0,33 | 27,11 ± 4,79 | 63,07 ± 5,47 | 36,93 ± 5,47 | - |
| 80/20 Res/Solo Argiloso | 1,52 ± 0,01 | 0,66 ± 0,00 | 35,47 ± 0,74 | 7,20 ± 3,84 | 73,43 ± 3,00 | 26,57 ± 3,00 | 1.191,13 ± 207,19 |
| 70/30 Res/Solo Argiloso | 1,56 ± 0,06 | 0,64 ± 0,02 | 17,69 ± 1,01 | 6,47 ± 2,11 | 85,36 ± 0,50 | 14,65 ± 0,50 | 3.566,85 ± 1.168,21 |
| 60/40 Res/Solo Argiloso | 1,53 ± 0,03 | 0,65 ± 0,01 | 22,00 ± 0,78 | 16,57 ± 1,15 | 70,60 ± 0,87 | 29,40 ± 0,87 | 4.197,57 · 424,49 |
| 50/50 Res/Solo Argiloso | 1,83 ± 0,09 | 0,55 ± 0,03 | 20,59 ± 3,64 | 14,20 ± 0,85 | 78,40 ± 2,54 | 21,60 ± 2,54 | 2.930,27 ± 225,31 |
| 40/60 Res/Solo Argiloso | 2,00 ± 0,19 | 0,50 ± 0,05 | 14,81 ± 0,58 | 6,27 ± 0,57 | 86,67 ± 2,89 | 13,33 ± 2,89 | 3.408,40 ± 768,70 |
| 80/20 Res/Bentonita | 1,42 ± 0,02 | 0,70 ± 0,01 | 34,34 ± 0,58 | 8,40 ± 2,40 | 73,18 ± 3,24 | 26,82 ± 3,24 | 1.314,07 ± 426,11 |
| 70/30 Res/Bentonita | 1,48 ± 0,08 | 0,68 ± 0,04 | 16,99 ± 1,12 | 6,43 ± 0,40 | 75,00 ± 0,00 | 25,00 ± 0,00 | 3.136,47 ± 241,54 |
| 60/40 Res/Bentonita | 1,21 ± 0,11 | 0,83 ± 0,07 | 24,78 ± 1,15 | 18,46 ± 0,99 | 74,10 ± 0,26 | 25,90 ± 0,26 | 2.930,27 ± 225,31 |
| 50/50 Res/Bentonita | 0,98 ± 0,06 | 1,02 ± 0,06 | 20,46 ± 0,70 | 12,36 ± 1,78 | 80,81 ± 4,16 | 19,19 ± 4,16 | 3.317,25 ± 468,40 |
| 40/60 Res/Bentonita | 0,99 ± 0,03 | 1,01 ± 0,03 | 14,85 ± 0,44 | 8,10 ± 2,69 | 81,67 ± 2,89 | 18,33 ± 2,89 | 4.207,98 ± 219,12 |
| 60/20/20- Res/Sol.Arg/Cal | 1,87 ± 0,07 | 0,54 ± 0,02 | 15,23 ± 0,90 | 21,13 ± 3,74 | 87,50 ± 3,54 | 12,50 ± 3,54 | 9.359,80 ± 285,81 |
| 50/30/20- Res/Sol.Arg/Cal | 1,86 ± 0,02 | 0,54 ± 0,01 | 15,42 ± 1,08 | 201,85 ± 7,71 | 91,67 ± 2,89 | 8,33 ± 2,89 | 9.348,25 ± 222,67 |
| 40/40/20- Res/Sol.Arg/Cal | 1,92 ± 0,04 | 0,52 ± 0,01 | 13,49 ± 0,66 | 114,75 ± 0,92 | 91,67 ± 2,89 | 8,33 ± 2,89 | 9.665,08 ± 92,03 |

Os resultados apresentados na tabela 22 serão discutidos nos próximos itens, conforme a tendência observada em cada ensaio para as diferentes razões de mistura.

a) Volume Incrementado

O volume incrementado revelou tendências diferentes para os dois materiais testados (solo argiloso e bentonita). Enquanto a bentonita provocou um aumento progressivo do volume com o aumento da proporção de bentonita, o solo argiloso comportou-se de forma contrária, reduzindo o volume com o aumento da proporção de solo argiloso, porém de forma menos acentuada. A diferença de comportamento entre o solo argiloso e a bentonita podem ser visualizados nas figuras 21 e 22.

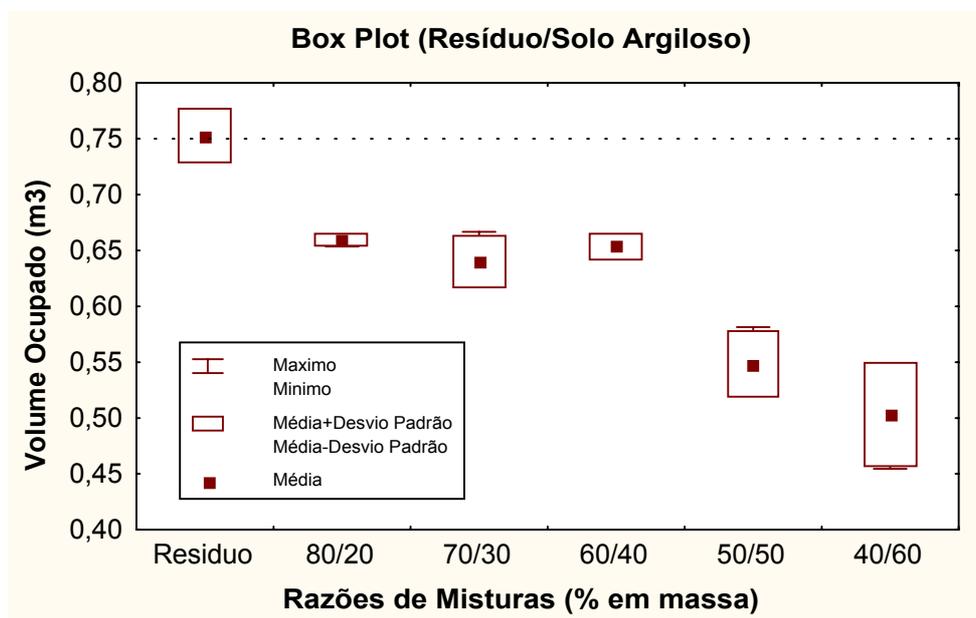


Figura 21 - Volume ocupado por 1 ton de resíduo S/E com solo argiloso

Observa-se na figura 21 a tendência geral do comportamento do resíduo misturado com diferentes proporções de solo argiloso. As maiores reduções de volume em relação ao resíduo bruto foram obtidas a partir da razão 50% de resíduo e 50% de argila. Os percentuais de redução para as diversas razões de mistura variaram de 12,08% para a razão de mistura 80/20 até 32,84% para a razão de mistura 40/60.

Por outro lado, as misturas de resíduo com bentonita apresentaram um comportamento diferente em relação às misturas com o solo argiloso. A tendência deste

comportamento no incremento do volume ocupado por uma tonelada de resíduo pode ser observada na figura 22.

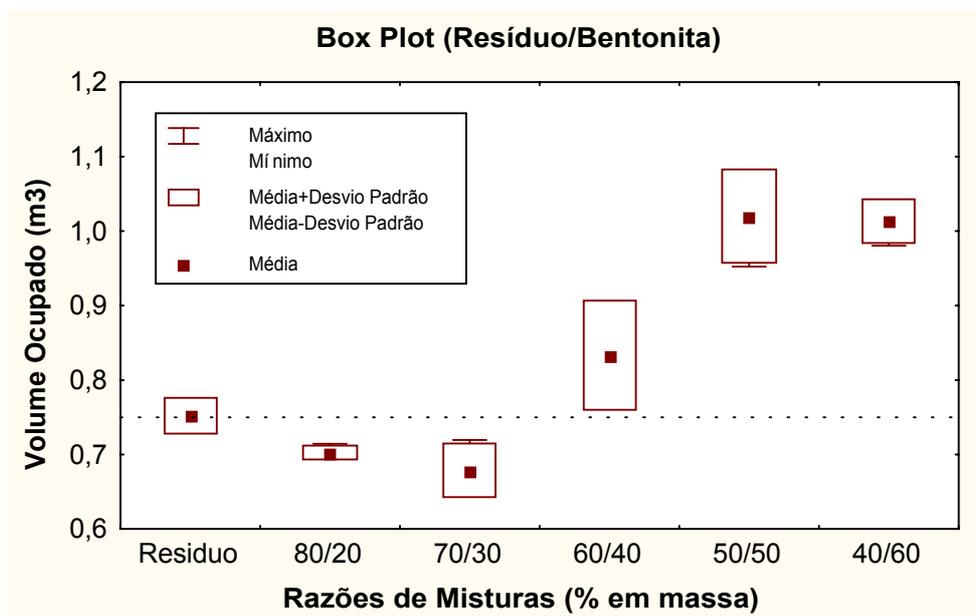


Figura 22 - Volume ocupado por 1 ton. de resíduo S/E com bentonita

Observou-se que nas baixas proporções de bentonita, não houve incremento de volume e sim uma pequena redução no volume, porém a partir da razão de mistura 60/40, observou-se considerável aumento de volume. Os percentuais de incremento de volume em relação ao resíduo bruto das razões 60/40, 50/50 e 40/60 foram respectivamente de 11,08%, 35,94% e 35,21%.

A explicação deste fenômeno está na capacidade de expansibilidade das argilas esmectitas e vermiculitas na presença de água, tendo as vermiculitas capacidade limitada de expansão (4,98 Å), o que a diferencia das esmectitas (GRIM, 1968).

b) Sólidos Totais

O percentual de sólidos aumentou progressivamente com o aumento da proporção de agente solidificante em relação ao resíduo bruto. O percentual de aumento foi semelhante para todos os materiais argilosos empregados, a adição de 20% de cal nas misturas com solo argiloso provocou um aumento no teor de sólidos em relação às misturas feitas somente com solo argiloso, conforme pode ser observado na figura 23.

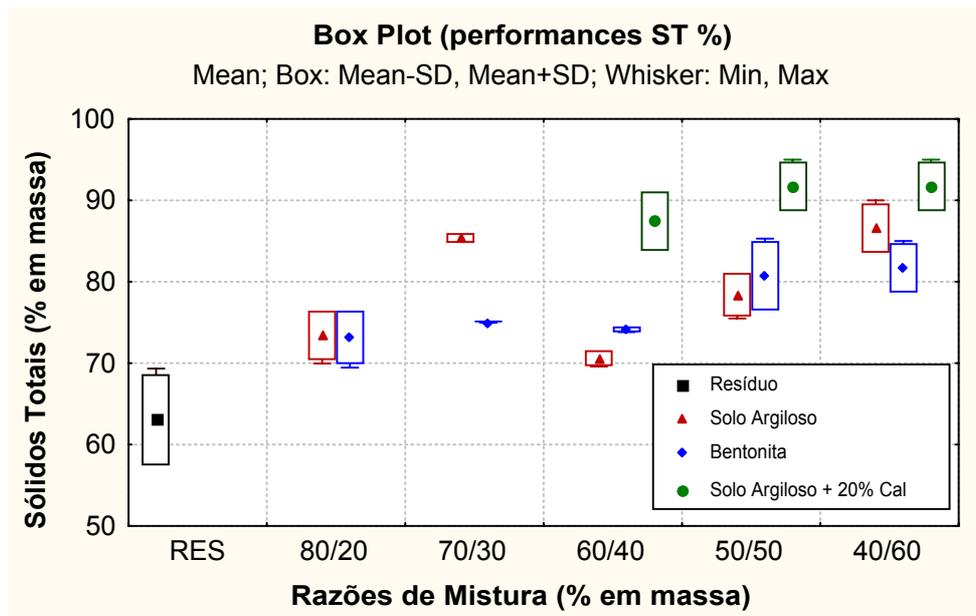


Figura 23 - Sólidos totais no resíduo S/E com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + adição de 20% de cal

Os resultados indicaram um aumento proporcional do teor de sólidos em relação ao aumento da adição de materiais ao resíduo. As razões de mistura 80/20 e 70/30 apresentaram um teor de sólidos elevado em relação às demais razões de mistura, isto pode ser explicado pelas características heterogêneas do resíduo bruto, pois estas duas misturas foram realizadas com um resíduo mais consistente proveniente do fundo do tambor onde o resíduo encontrava-se estocado.

O aumento no teor de sólidos é importante para que o resíduo mantenha estabilidade quando disposto em aterro. Os resultados mostraram ser satisfatórios uma vez que a adição de materiais mesmo em pequenas proporções provocou um aumento de mais de 10% no teor de sólidos.

c) Óleos e Graxas

O teor de óleos e graxas foi avaliado tanto nas misturas como nos extratos lixiviados. Os percentuais de redução do teor de óleos e graxas nas diversas razões de misturas com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + 20% de cal podem ser observados nas figuras 24 e 25.

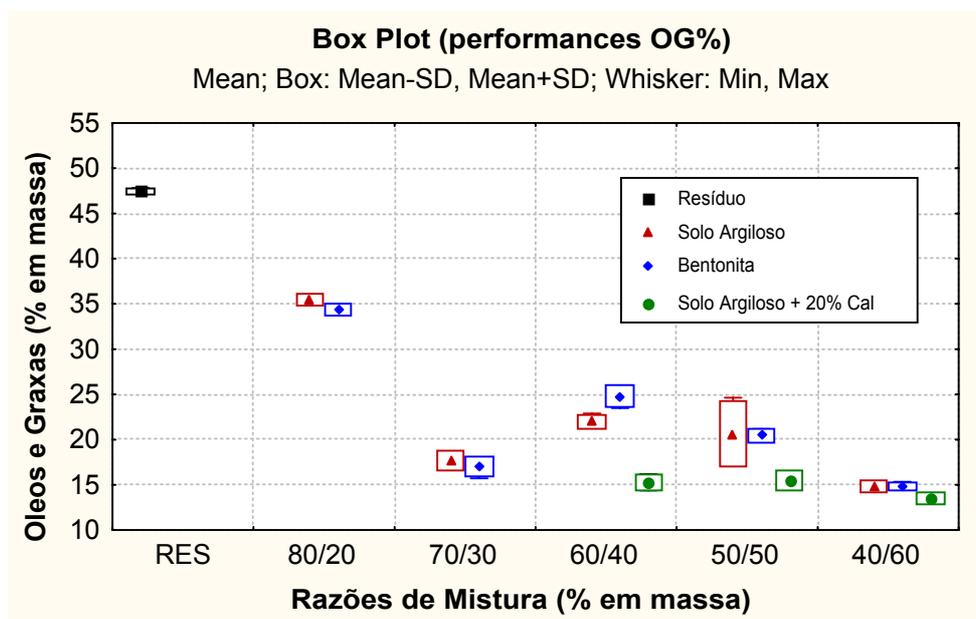
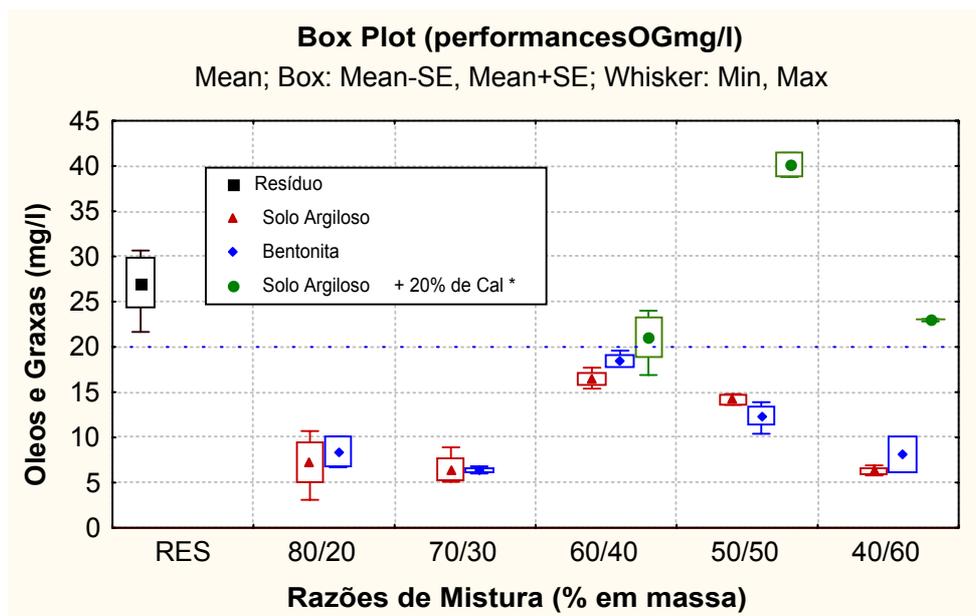


Figura 24 - Redução do teor de óleos e graxas nas misturas com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + 20% de cal

Observou-se que a redução no teor de óleos e graxas está diretamente relacionada com o aumento do percentual em massa dos agentes solidificantes. A razão de mistura 70/30 apresentou um percentual de óleos e graxas baixo em relação às outras misturas, talvez em virtude do elevado teor de sólidos detectado nesta razão (figura 23).

O teor de óleos e graxas nos extratos lixiviados refletiu a redução do teor de óleos e graxas ocorrido nas massas de resíduos S/E. Os resultados mostraram-se satisfatórios para todas as razões de misturas feitas com solo argiloso e bentonita, pois todas apresentaram concentrações abaixo da concentração limite (20 mg/l), estabelecido pela resolução CONAMA n. 20/86 para efluentes de qualquer fonte poluidora. Porém, o teor de óleos e graxas nos extratos lixiviados obtidos das misturas com solo argiloso + 20% de cal não foram promissores.

Os percentuais de retenção do teor de óleos e graxas pelas diversas razões de misturas com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + 20% de cal podem ser observados na figura 25.



* Os valores de OeG (mg/l) das razões de mistura 50/50 e 40/60 solo argiloso + 20% cal, foram divididos por 5 para melhor visualização gráfica.

Figura 25 - Óleos e graxas nos extratos lixiviados das misturas com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + 20% de cal

Contrário aos resultados obtidos no gráfico anterior, onde a redução no teor de óleos e graxas diminuiu em função do aumento da proporção dos materiais solidificantes, nos extratos lixiviados as menores concentrações foram obtidas nas razões de misturas 80/20 e 70/20 onde a proporção de resíduo empregada foi maior que de agente solidificante. Uma provável causa deste fenômeno pode estar no fato de que a velocidade programada de agitação (30 rpm) utilizada no aparelho “Jar Test” para obtenção dos extratos lixiviados, não produziu uma agitação suficiente para desintegrar o material solidificado, uma vez que o produto solidificado com pequenas proporções de solo argiloso e bentonita manteve a consistência própria do resíduo “pastoso” e bastante “coeso”. Porém as razões de misturas 60/40, 50/50 e 40/60 seguiram a tendência de redução no teor de óleos e graxas com o proporcional aumento dos agentes solidificantes.

Uma comparação entre as razões de mistura somente com solo argiloso e das razões de mistura de solo argiloso com adição de 20 % de cal mostra que a concentração de óleos e graxas passível de ser lixiviada das misturas com 20% de cal foi bem superior às concentrações nas misturas somente com solo argiloso. Enquanto a concentração de óleos e graxas nos extratos lixiviados das misturas somente com solo argiloso não

ultrapassaram o limite de 20 mg/l, as concentrações das misturas com solo argiloso + cal ultrapassaram em muito este limite. Isto sugere que a cal não é um agente de estabilização adequado para contaminantes orgânicos, pois de acordo com vários pesquisadores, os orgânicos interferem com as reações pozolânicas da cal, interferindo no processo de retenção.

A avaliação da eficiência na redução da porcentagem de óleos e graxas disponíveis para lixiviação foi feita através da seguinte fórmula adaptada da EPA em seu documento “*Guide to the Disposal of Chemically Stabilized and Solidified Waste*”:

$$\%Redução = \left(1 - \frac{Conc. Resíduo Tratado}{Conc. Resíduo Bruto} \right) * 100$$

Tabela 23 - Eficiência de retenção de óleos e graxas nos resíduos S/E com solo argiloso, bentonita e solo argiloso com adição de 20% de cal

| Razões Mistura (% em massa) | OeG | OeG | OeG | OeG | OeG | OeG | OeG |
|--------------------------------------|---------|----------------------------------|----------|------------------------------|----------|---|----------|
| | Resíduo | Resíduo S/E com Solo Argiloso | %Redução | Resíduo S/E com Bentonita | %Redução | Resíduo S/E com Solo Argiloso + 20% Cal | %Redução |
| | (mg/l) | (mg/l) | | (mg/l) | | (mg/l) | |
| 80/20 | 27,11 | 7,20 | 73,33 | 8,40 | 68,89 | - | - |
| 70/30 | 27,11 | 6,46 | 76,07 | 6,43 | 76,18 | - | - |
| 60/40 | 27,11 | 16,56 | 38,66 | 18,46 | 31,62 | 21,13 | 21,74 |
| 50/50 | 27,11 | 14,20 | 47,40 | 12,36 | 54,22 | 201,85 | -647,59 |
| 40/60 | 27,11 | 6,26 | 76,81 | 8,10 | 70,00 | 114,75 | -325,00 |

Observa-se na tabela 23 que a eficiência na capacidade de retenção de óleos e graxas pelos dois materiais argilosos empregados (solo argiloso e bentonita) foi relativamente baixa, comparada com a eficiência observada por Neder (1998) em seu trabalho “*Tratamento de Resíduos Industriais Perigosos: Tecnologia de Encapsulamento por complexos argilominerais – CAMs*”, onde pequenos percentuais (15-25%) de CAMs adicionados ao resíduo, produziram eficiências de redução no teor de óleos e graxas na ordem de 99 %. A baixa eficiência para as argilas empregadas neste trabalho está no fato de que estas argilas são por natureza hidrofílicas, tendo preferência pela adsorção de moléculas de água.

Segundo Boyd et al (1991) nas argilas naturais a água concorre com os elementos orgânicos pelos sítios de adsorção, diferente dos complexos argilominerais, os quais por terem sua natureza modificada para organofílica possui maior afinidade com elementos orgânicos.

Os elevados percentuais de eficiência nas razões de mistura 80/20 e 70/30 podem ser atribuídos à dificuldade de extração dos óleos e graxas pelo método empregado, conforme já explicado anteriormente.

Um aumento significativo da eficiência de redução no teor de óleos e graxas foi observado entre as razões 60/40 a 40/60, o qual atingiu em média 38% para ambos os materiais (solo argiloso e bentonita), porém a adição de 20% de cal nas misturas com argila reduziu significativamente a capacidade da argila de conter os óleos e graxas nas massas solidificadas.

d) Demanda Química de Oxigênio

A DQO dos extratos lixiviados revela a concentração de elementos orgânicos e inorgânicos passível de ser lixiviado sob as condições do ensaio de lixiviação preconizado pela NBR 10.005 – Lixiviação de Resíduos. Neste caso não é um bom parâmetro para avaliação das melhores performances de mistura, uma vez que os agentes de S/E possuem elementos inorgânicos de grande solubilidade em água, provocando assim um aumento nos valores de demanda química de oxigênio, e não necessariamente indicando a possível liberação de contaminantes orgânicos. Realizou-se esta análise em virtude do baixo custo da mesma, pois as análises mais sofisticadas para detecção de elementos orgânicos são de custo elevado e algumas análises como a dos carbonos orgânicos voláteis (COVs) não podem ser realizadas em extratos lixiviados pelo método de lixiviação aberta, como é o caso da NBR 10.005. Os valores de DQO encontrados nos extratos lixiviados das diversas razões de mistura com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + cal podem ser visualizadas na figura 26.

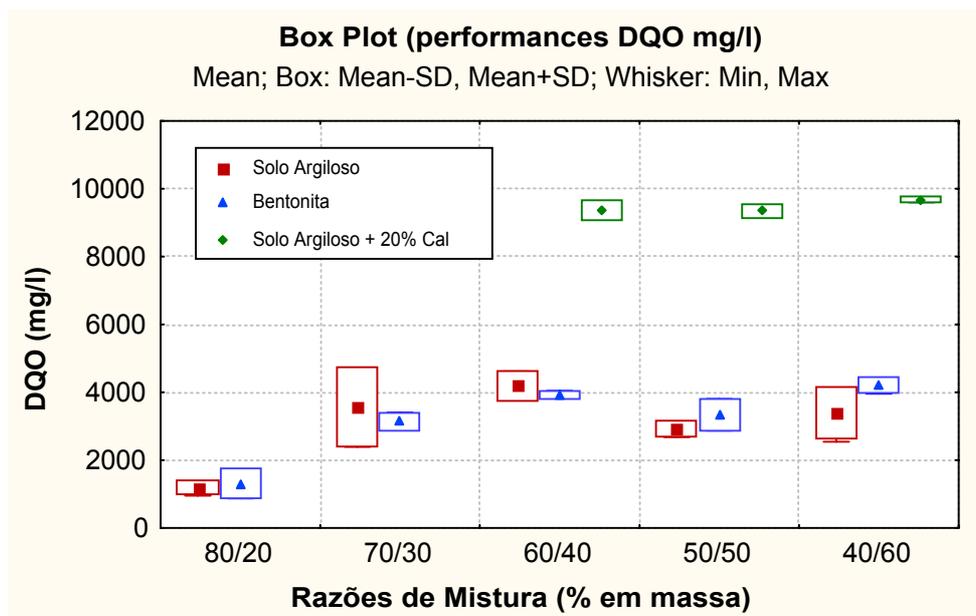


Figura 26 - DQO nos extratos lixiviados dos resíduos S/E com solo argiloso, bentonita e solo argiloso com adição de 20% de cal

Observou-se que para todas as razões de mistura sem adição da cal, a DQO nos extratos lixiviados variou de uma concentração mínima de 1.191,13 mg/l para a razão de mistura 80/20 solo argiloso, até a concentração máxima observada de 4.207,98 mg/l na razão de mistura 40/60 bentonita, porém houve um aumento substancial das concentrações de DQO nas misturas de solo argiloso + 20% de cal, obtendo-se em todas as razões valores superiores a 9.000 mg/l.

Analisando as concentrações obtidas em cada uma das razões de misturas, observa-se que nas misturas de resíduo com solo argiloso e bentonita os resultados mantêm-se semelhantes, no entanto para todas as razões de mistura com adição de cal os valores de DQO foram bem superiores, indicando a ineficácia deste material misturado com argila na contenção tanto de resíduos orgânicos e inorgânicos.

4.4 Monitoramento de uma Célula de Aterro Industrial

Os resultados desta etapa tiveram como objetivo avaliar o comportamento dos elementos contaminantes presentes na borra de petróleo solidificada com argila natural na proporção de 40% de resíduo para 60% de solo argiloso, através do monitoramento do percolado gerado em uma célula piloto de aterro industrial (escala de laboratório), frente a uma precipitação alta ~ 215 mm/mês, típica de meses chuvosos na região sul (janeiro e fevereiro).

Os resultados desta etapa permitirão avaliar o risco de lixiviação, principalmente dos óleos e graxas e dos hidrocarbonetos, após o tratamento do resíduo pelo solo argiloso. Foram realizados também análises de metais, sólidos, pH e DQO nos percolados gerados pela célula piloto de aterro.

4.4.1 Caracterização do Resíduo Solidificado/Estabilizado

Testes físicos e físico-químicos foram realizados no produto solidificado, a fim de verificar a influência da forma de mistura nas características finais do produto solidificado na proporção de 40% de resíduo e 60% de argila.

As principais características físicas e físico-químicas do resíduo tratado com 60% de solo argiloso podem ser observadas na tabela 24.

Tabela 24 - Características físicas e físico-químicas da borra de petróleo solidificada - na proporção de 40% de resíduo para 60% de solo argiloso

| Variáveis | Média | Desvio Padrão | Maximo | Mínimo |
|--------------------------------|-------|---------------|--------|--------|
| Oleos e Graxas (%) | 13,64 | ±4,06 | 18,33 | 11,27 |
| Densidade (g/cm ³) | 1,59 | ±0,08 | 1,67 | 1,52 |
| Umidade (%) | 10,07 | ±0,27 | 10,23 | 9,76 |
| Sólidos Totais (%) | 89,93 | ±0,27 | 90,24 | 89,77 |
| Sólidos Voláteis (%) | 20,10 | ±1,08 | 21,35 | 19,38 |
| Sólidos Fixos (%) | 79,89 | ±0,82 | 80,61 | 78,64 |

Com exceção ao valor da densidade do material solidificado, o restante dos resultados foi semelhante aos determinados para esta mesma razão de mistura durante a II fase de estudo: *Avaliação das melhores performances de mistura*. A redução na densidade do material solidificado de $2,00 \text{ g/cm}^3$ para $1,59 \text{ g/cm}^3$ pode ser atribuído à forma de mistura adotada, pois enquanto na mistura manual procurou-se eliminar todos os torrões formados, na mecanizada isto não foi possível, uma vez que o movimento rotacional da betoneira gerou torrões semelhantes ao formato de seixos rolados, reduzindo desta forma o valor da densidade, e conseqüentemente aumentando o volume do material solidificado.

Assim sendo, ressalta-se a importância de determinar a densidade real de cada material solidificado em função do tipo de misturador disponível no local do aterro a fim de projetar corretamente o volume necessário para dispor o resíduo.

Na avaliação da carga total de poluentes passível de ser liberada da massa solidificada, fez-se análise da concentração dos elementos poluentes contidos no resíduo tratado, antes de ser disposto na célula piloto de aterro industrial, e da concentração liberada no primeiro percolado gerado artificialmente na célula piloto do aterro.

Os resultados das concentrações de poluentes no produto solidificado, bem como no primeiro percolado gerado podem ser observados na tabela 25.

Tabela 25 - Elementos poluentes (orgânicos e inorgânicos) passíveis de serem liberados do resíduo S/E - proporção 40% de resíduo para 60% de solo argiloso

| Variáveis | Concentração no Resíduo S/E (mg/kg) | Concentração no 1º percolado gerado na célula de aterro (mg/l) | Limites estabelecidos por Normas e Legislações |
|------------------------|-------------------------------------|--|--|
| Hidrocarbonetos Totais | 319,3 | 0,090 | |
| Benzeno | <0,02 | <0,002 | 0,005 mg/l ** |
| Tolueno | 0,03 | <0,002 | 0,17 mg/l ** |
| Etilbenzeno | 0,15 | 0,065 | 0,20 mg/l ** |
| m, p-Xileno | 0,40 | 0,157 | 0,30 mg/l ** |
| σ-Xileno | 0,38 | 0,102 | |
| Benzo(a)pireno | 21,42 | <0,00001 | 0,0007 mg/l ** |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 48,05 | <0,00001 | |
| Benzo(g,h,i)perilene | <0,01 | <0,00001 | |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | <0,01 | <0,00001 | |
| Naftaleno | <0,01 | <0,00001 | |
| Acenofetileno | <0,01 | <0,00001 | |
| Acenafteno | <0,01 | <0,00001 | |
| Fluoreno | <0,01 | <0,00001 | |
| Fenantreno | <0,01 | <0,00001 | |
| Antraceno | <0,01 | <0,00001 | |
| Fluoranteno | <0,01 | <0,00001 | |
| Pireno | 31,71 | <0,00001 | |
| Benzo(a)antraceno | <0,01 | <0,00001 | |
| Criseno | <0,01 | <0,00001 | |
| Benzo(a)fluoranteno | 16,72 | <0,00001 | |
| Benzo(k)fluoranteno | 4,99 | <0,00001 | |
| Alumínio | 7.440,00 | 1,00 | |
| Bário | ND* | <0,10 | 100,0 mg/l # |
| Chumbo | ND* | 0,10 | 5,0 mg/l # |
| Cromo Total | 130,00 | <0,02 | 5,0 mg/l # |
| Níquel | 30,00 | 0,09 | |
| Zinco | 1.200,00 | 0,85 | |

*Não Detectado

**limites estabelecidos pela Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde.

limites estabelecidos pela NBR 10.004/87 da ABNT.

A tabela 25 demonstra que a lixiviação de poluentes orgânicos no percolado foi significativamente baixa, sendo possível comparar as concentrações obtidas no percolado com os limites estabelecidos pela Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde que fixa limites para padrões de potabilidade de água destinadas ao consumo humano.

As concentrações obtidas para os compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) no produto solidificado foram baixas em relação à concentração determinada no resíduo bruto (tabela 17), indicando a perda destes elementos durante o processo de solidificação.

Os cinco hidrocarbonetos policíclicos aromáticos detectados no produto solidificado [Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Pireno, Benzo(a)fluoranteno e Benzo(k) fluoranteno], não foram detectados nos extratos lixiviados, isto pode ser explicado pela própria característica dos HPAs, os quais segundo PEREIRA NETTO et al. (2000) são pouco solúveis em água, e em geral, sua solubilidade diminui com o aumento do número de anéis benzênicos. Além disso, os HPAs apresentam coeficientes de partição octanol/água superiores a 1000, demonstrando grande afinidade lipofílica. No solo, encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores. A meia vida dos compostos de maior peso molecular são relativamente elevadas e indicam que sua degradação é lenta (BOUCHEZ et al, 1996¹¹ citado por PEREIRA NETTO et al., 2000).

Vários estudos têm mostrado que os hidrocarbonetos clorados tendem a ser fortemente adsorvidos pelos solos. Em geral, os hidrocarbonetos clorados são altamente resistentes à mobilidade em fase aquosa através do solo, devido à sua baixa solubilidade em água e forte sorção por solos, entretanto eles são altamente móveis em solventes orgânicos (LU et al., 1985).

Embora tenham sido detectados alguns metais (alumínio, cromo total, níquel e zinco) no material solidificado, no percolado a concentração destes revelaram ser baixas quando comparadas com os limites estabelecidos pela NBR 10.004/87 anexo G listagem nº 7 *Concentração – limite máximo no extrato obtido no teste de lixivação*. Isto se deve à capacidade das argilas interagir com metais através da troca de íons. Estudos realizados por Aubouroux et al. (1996) sobre a capacidade de adsorção dos metais chumbo e zinco em argilo minerais, concluíram que a fixação de ambos os metais é fortemente controlada pelo mecanismo de troca catiônica.

¹¹ BOUCHEZ, M.; BLANCHET, D.; HAESLER, F.; VANDECASTEELE, J. P. Rev. Inst. Fr. Petr. 1996, 51, 407

4.4.2 Comportamento dos Contaminantes no Percolado

A análise do comportamento dos contaminantes no percolado pode revelar características importantes dos elementos contaminantes presentes no resíduo, a forma como tais são liberados da massa de resíduo solidificada, além da carga máxima de contaminantes que pode ser liberada no decorrer do período monitorado. Os resultados analíticos obtidos nos percolados gerados podem ser observados na tabela 26.

Tabela 26 – Resultados analíticos dos percolados

| Vol. Prec.Ac. (litros) | Vol. Perc.Ac. (litros) | pH | OeG (mg/kg) | ST (mg/kg) | SF (mg/kg) | SV (mg/kg) | DQO (mg/kg) | TPH (µg/l) |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 6 | 2,80 | 5,78 | 10,05 | 96,34 | 70,75 | 25,59 | 100,99 | 99,9 |
| 12 | 6,80 | 5,55 | 4,01 | 246,04 | 151,15 | 94,90 | 90,67 | |
| 18 | 11,00 | 6,97 | 3,74 | 191,26 | 145,10 | 46,16 | 108,99 | |
| 24 | 15,70 | 5,30 | 4,02 | 235,53 | 162,48 | 73,05 | 53,41 | 153,30 |
| 30 | 19,60 | 4,98 | 2,20 | 192,97 | 141,08 | 51,89 | 48,19 | |
| 36 | 24,40 | 4,56 | 7,59 | 254,81 | 147,52 | 107,29 | 34,24 | |
| 42 | 29,60 | 4,40 | 9,09 | 242,67 | 177,15 | 65,52 | 45,18 | 207,80 |
| 48 | 34,60 | 4,30 | 0,18 | 189,07 | 163,47 | 25,60 | 54,50 | |
| 54 | 40,30 | 4,34 | 0,24 | 207,92 | 176,59 | 31,33 | 33,58 | |
| 60 | 44,00 | 4,20 | 0,36 | 147,70 | 120,34 | 27,36 | 16,52 | 106,60 |
| 66 | 49,80 | 2,95 | 0,77 | 260,02 | 174,46 | 85,56 | 37,57 | |
| 72 | 53,60 | 2,84 | 0,14 | 141,80 | 114,37 | 27,43 | 16,97 | |
| 78 | 59,40 | 2,86 | 0,51 | 211,70 | 153,97 | 57,73 | 30,05 | |
| 84 | 63,80 | 2,60 | 0,34 | 170,41 | 128,79 | 41,61 | 16,72 | 138,9 |
| 90 | 69,20 | 2,95 | 0,80 | 291,74 | 166,20 | 125,54 | 17,87 | |
| 96 | 74,50 | 2,48 | 0,44 | 179,16 | 142,49 | 36,68 | 17,36 | |

O comportamento de cada uma das variáveis analisadas será discutido individualmente na seqüência do trabalho, sendo posteriormente discutido no *item 4.5 análise estatística dos dados* a correlação entre as variáveis, a fim de medir a força de associação entre elas.

A entrada e a saída de água em um aterro sanitário são os fatores que mais interferem na previsão de geração de percolado, no entanto a determinação do balanço hídrico não fez parte do escopo deste trabalho, cujo objetivo principal foi avaliar o potencial de lixiviação da carga de poluentes presente no resíduo tratado. O comportamento do volume percolado gerado frente à precipitação aplicada pode ser visto na figura 27.

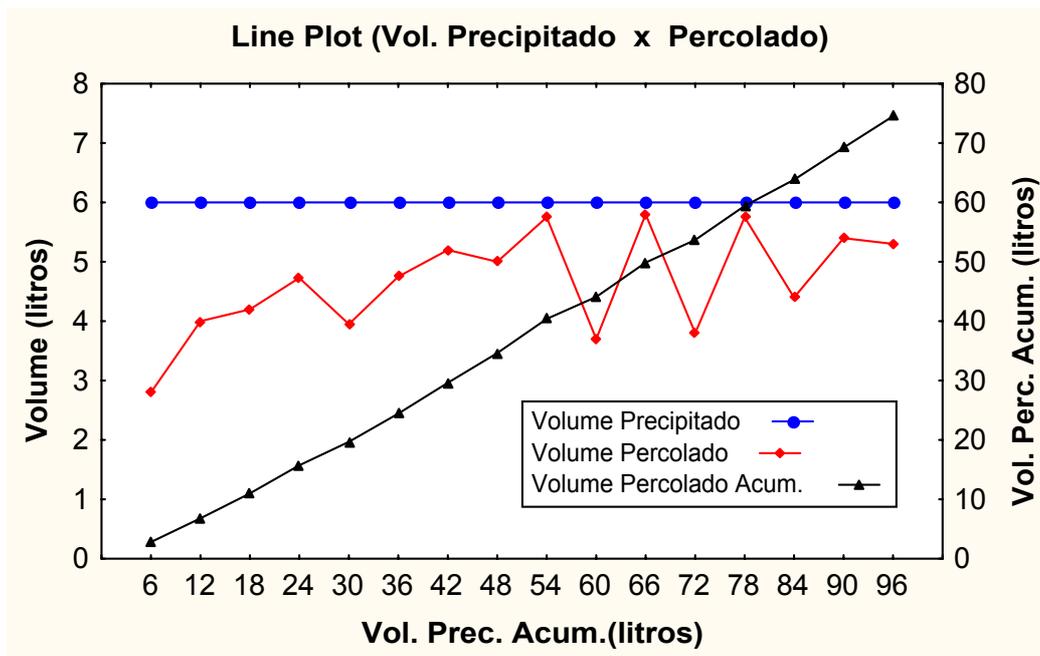


Figura 27- Volume de precipitado versus volume percolado

A figura 27 revela que a saturação total de água pelo material solidificado ocorreu somente após a nona simulação de chuva artificial quando o volume total de chuva precipitado foi de 54 litros. A partir da 10ª precipitação o volume percolado variou de forma significativa intercalando valores de retenção elevada (2 litros) no 10º, 12º e 14º dia de precipitação, com valores baixos de retenção (0,2 litros) observados no 9º, 11º e 13º dia de precipitação. Segundo Blakey (1982) a produção de lixiviado em um aterro é limitada por dois fatores principais: evaporação e absorção de umidade. Quanto ao segundo fator o autor sumariza que vários são os mecanismos que podem afetar a capacidade de adsorção de líquidos pelos resíduos em um aterro sanitário, os principais são: a densidade do material, os curtos circuitos de líquidos através da massa de resíduos e a intensidade da chuva. Visto que a intensidade de chuva (30mm/h) e a densidade do material estocado na célula não sofreram alteração durante o período de monitoramento, os curtos circuitos devem ter sido a causa provável das variações da capacidade adsorptiva água pelo resíduo solidificado/estabilizado. Blakey (1982) afirma que caminhos preferenciais podem ser estabelecidos dentro de um corpo de resíduo, cujo material não tenha sido altamente compactado, e através do qual a infiltração de líquidos pode passar rapidamente sem ser absorvida pelo material.

O volume total precipitado foi 96 litros e o volume total líquido percolado pela massa de resíduo 74,53 litros, portanto ficaram retidos na massa de resíduo 21,5 litros.

O volume total percolado de 74,53 litros indica que a relação sólido:líquido utilizada neste experimento foi de 1:1, visto que na célula de aterro foram dispostos 75 kg de resíduo solidificado. A relação obtida é considerada baixa comparada à relação sólido: líquido indicada pela NBR 10.005 de 1:20 para o ensaio de lixiviação.

O monitoramento do pH é um fator importante quando se deseja identificar elementos metálicos, visto que a solubilidade destes é em grande parte influenciada pelo pH do meio. Segundo Lu et al. (1985) o pH de um resíduo e seu lixiviado influenciará processos químicos (precipitação, dissolução, reação redox e sorção) e afetará a especiação de muitos dos constituintes do sistema. Em geral, em condições de pH ácido, ocorrerá: 1) incremento da solubilização de constituintes químicos; 2) decréscimo da capacidade sortiva do resíduo, e 3) incremento entre a troca de íons entre o lixiviado e o material orgânico. As medições individuais do pH podem ser observadas na figura 28.

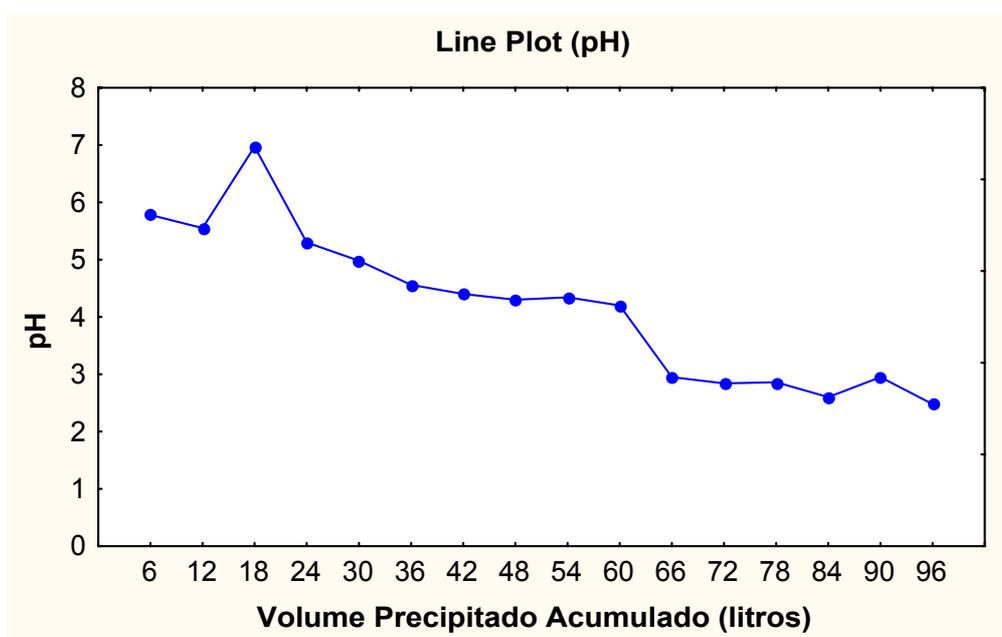


Figura 28 – Comportamento do pH no percolado gerado na célula de aterro

Os primeiros percolados gerados na célula de aterro tiveram seu pH inicial baixo em relação ao pH do resíduo bruto (7,65), provavelmente a mistura do resíduo com o solo argiloso, cujo pH foi constatado ser baixo (5,20), provocou a queda no pH do percolado. No entanto não foi possível identificar o motivo da queda progressiva no pH no decorrer do tempo. Conner (1990) relatou que alguns materiais (naturais ou sintéticos) trocadores de íons, utilizados na remoção de contaminantes, podem trocar

íons H^+ ou um cátion monovalente Na^+ por metais polivalentes em solução. Este fenômeno pode possivelmente ter ocorrido dentro da célula de aterro, reduzindo significativamente o pH, no entanto não se pode afirmar com segurança a ocorrência deste.

Visto que a concentração de elementos orgânicos considerados tóxicos (HPAs e BTEX) no percolado gerado pela primeira precipitação mostrou ser baixa, decidiu-se avaliar em pelo menos cinco dos percolado a concentração total de hidrocarbonetos liberados, cujos resultados podem ser vistos na figura 29.

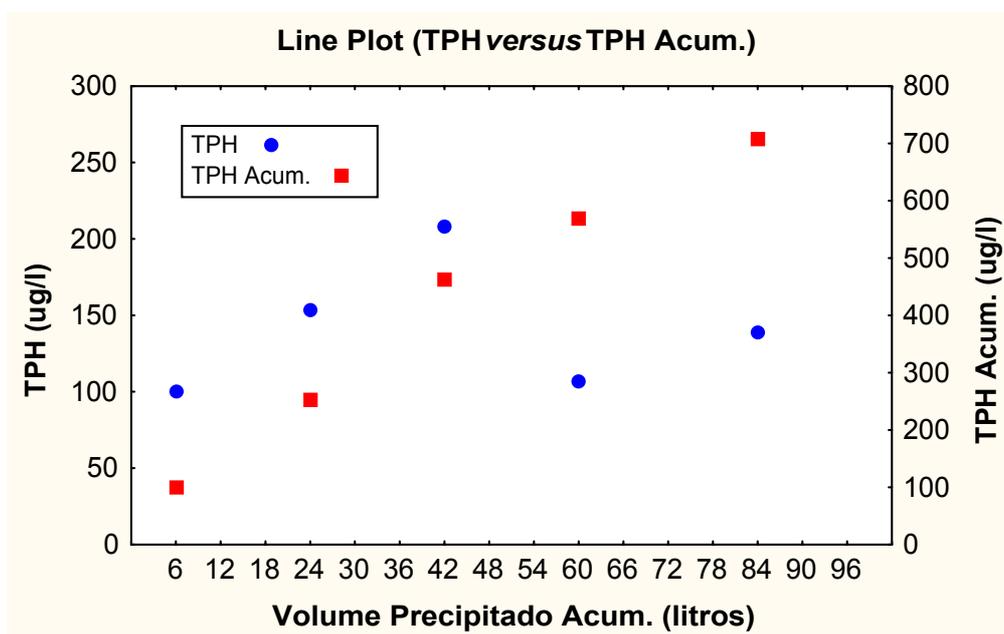


Figura 29 – Concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo no percolado

As baixas concentrações de HTP indicam que o risco de lixiviação dos hidrocarbonetos presentes no resíduo tratado com solo argiloso na proporção de 40% de resíduo e 60% de solo argiloso foi baixo, considerando que individualmente nenhuma concentração ultrapassou a concentração de $220 \mu\text{g/l}$. Sendo os HPAs pouco solúveis em água, é provável que as concentrações de HTP encontradas sejam basicamente constituídas de hidrocarbonetos voláteis (BTEX), isto explica a grande variação das concentrações nos diferentes percolados analisados.

O comportamento da carga de óleos e graxas liberado nos percolados ao longo do monitoramento, pode ser visualizada na figura 30.

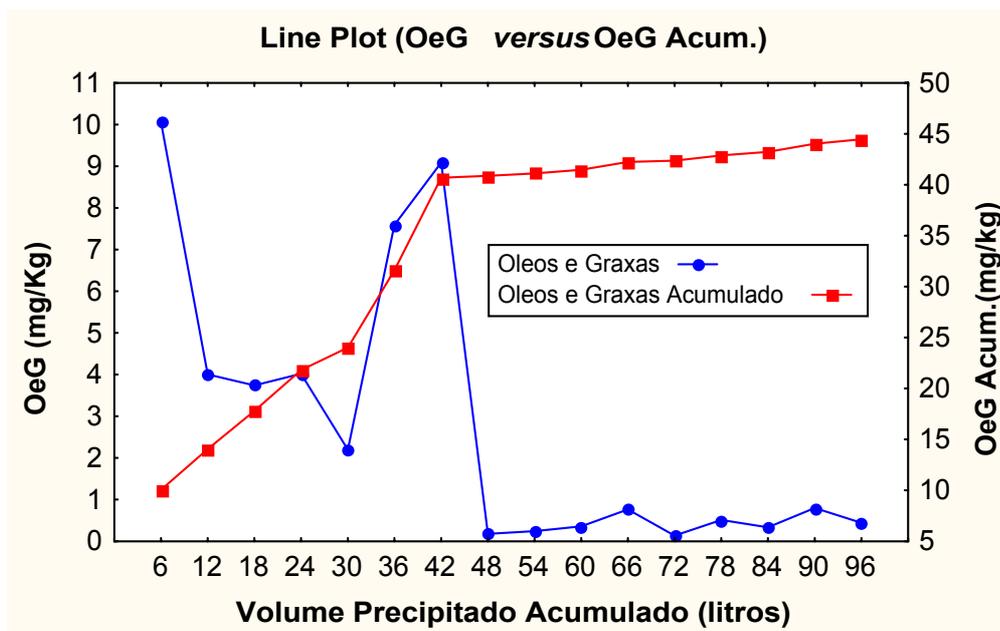


Figura 30 – Carga total de óleos e graxas nos percolados

Conforme revela a figura 30, o primeiro percolado liberou uma carga alta de óleos e graxas, superior a 10 mg/kg, isto é cerca de 22% da carga total liberada durante os 32 dias de monitoramento. O comportamento da lixiviação da carga de óleos e graxas, frente à precipitação, não se manteve constante, pois conforme pode ser observado na figura 30 houve uma liberação grande no primeiro percolado, precedido por uma queda progressiva da carga nos próximos quatro percolados sendo em seguida constatado uma liberação alta de carga no 6° e 7° percolado analisado. Dessa forma, pode-se dizer que a carga máxima de óleos e graxa foi liberada durante as sete primeiras simulações de chuva, ou seja, nos primeiros 42 litros de chuva precipitada, liberando durante este período 40 mg/kg, ou seja, 88% da carga total liberada durante o monitoramento, isto pode ser observado pela curva das cargas acumuladas, onde a partir do 7° percolado a mesma tende para uma estabilização.

Considerando que o teor total de óleos e graxas contido na massa de resíduo tratada foi de 13,64 % (tabela 24), ou seja, 136.400 mg/kg e que o total da carga liberada durante todo o período de monitoramento do percolado foi de 45 mg/kg, conclui-se que o solo argiloso utilizado como agente solidificante/estabilizante produziu resultados satisfatórios, sendo a eficiência de retenção superior a 99%.

O comportamento da DQO ao longo do monitoramento do percolado gerado pela célula de aterro pode ser observado na figura 31.

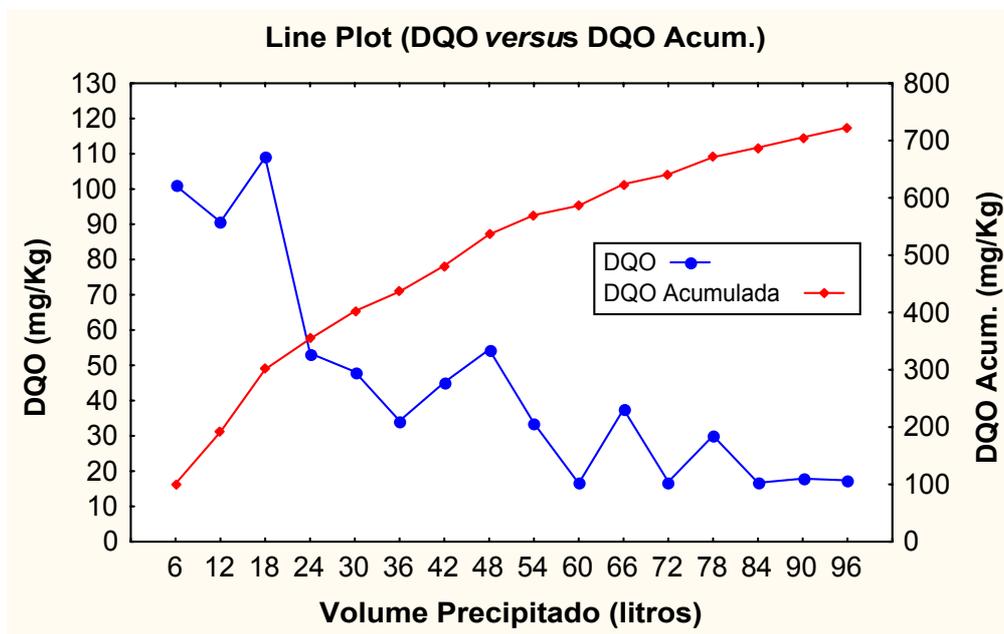


Figura 31 – Carga total de DQO liberada nos percolados

Nos primeiros percolados observou-se uma alta carga de DQO, seguido de uma queda contínua durante o período de monitoramento. Isto indica que o período foi suficiente para remover toda a carga de contaminantes orgânicos e inorgânicos passível de ser lixiviado da massa de resíduo solidificado, sob as condições de precipitação aplicada. A carga máxima de DQO liberada durante o período monitorado foi de 750 mg/kg.

As cargas de sólidos fixos e voláteis indicam, respectivamente as frações minerais e orgânicas liberadas nos percolados. Conforme a figura 32, a fração mineral manteve em todos os percolados valores superiores às frações voláteis, indicando uma baixa liberação de elementos orgânicos no percolado. A fração mineral presente nos percolados pode ser referente às pequenas partículas de solo argiloso arrastadas pela água durante a passagem desta pela massa de resíduo. A fração volátil teoricamente representa os materiais orgânicos presentes no percolado, no entanto não foi possível constatar nenhuma correlação deste com o teor de óleos e graxas ou de hidrocarbonetos.

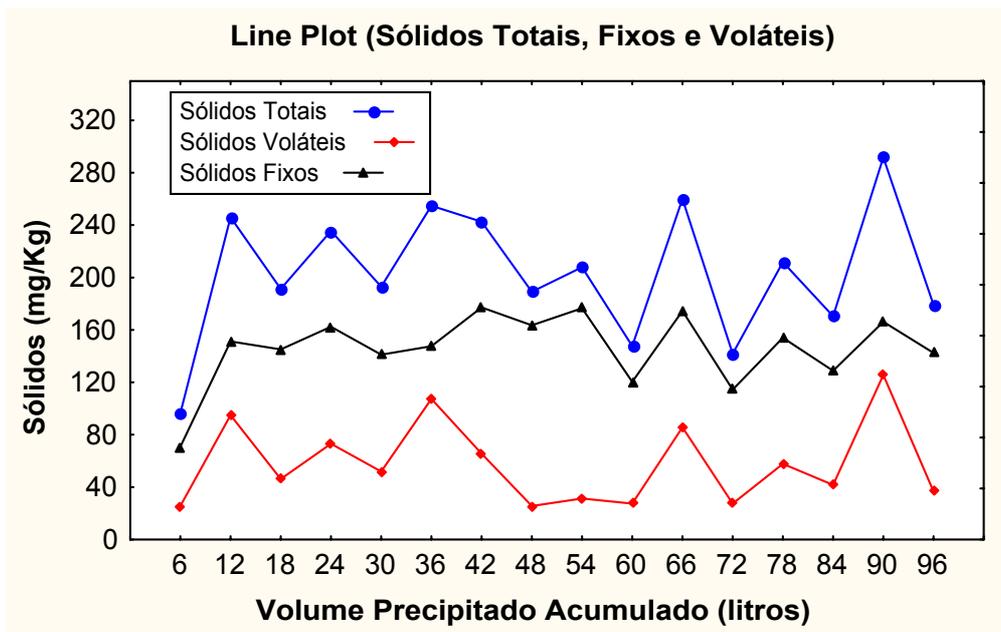


Figura 32 – Sólidos totais, fixos e voláteis nos percolados

A carga de sólidos voláteis variou bastante entre os vários percolados analisados, não sendo, portanto, observada nenhuma tendência de queda ou crescimento. Em geral o percentual de sólidos voláteis variou de 13 a 43 % em relação aos sólidos totais, estando na maior parte dos dias analisados 27% dos sólidos totais. Observou-se que nos percolados gerados no 8º, 9º e 10º dias a carga de sólidos voláteis foi relativamente baixa comparada com os outros percolados, talvez isto tenha relação com os baixos valores de óleos e graxas observados nestes dias (figura 30).

A carga de sólidos totais liberada pela percolação de 96 litros de água pela massa de resíduo solidificada foi de 3.260 mg/kg, sendo 2.335 mg/kg referente aos sólidos fixos e a carga restante de 925 mg/kg referente aos sólidos voláteis (figura 33). Estes valores estão em conformidade com os valores-limite aplicáveis a resíduos granulares admissíveis em aterros para resíduos perigosos, definidos pela *Comissão das Comunidades Europeias*¹² a qual estabelece como concentração máxima para sólidos totais dissolvidos 70.000 mg/kg obtida a partir de ensaio de percolação utilizando uma relação (Sólido : Líquido = 2).

¹² Proposta de decisão do conselho que estabelece critérios e processos de admissão de resíduos em aterros nos termos do artigo 16º e do Anexo II da Directiva 1999/31/CE relativa à deposição de resíduos em aterros. Bruxelas, 20.09.2002 COM (2002) 512 final.

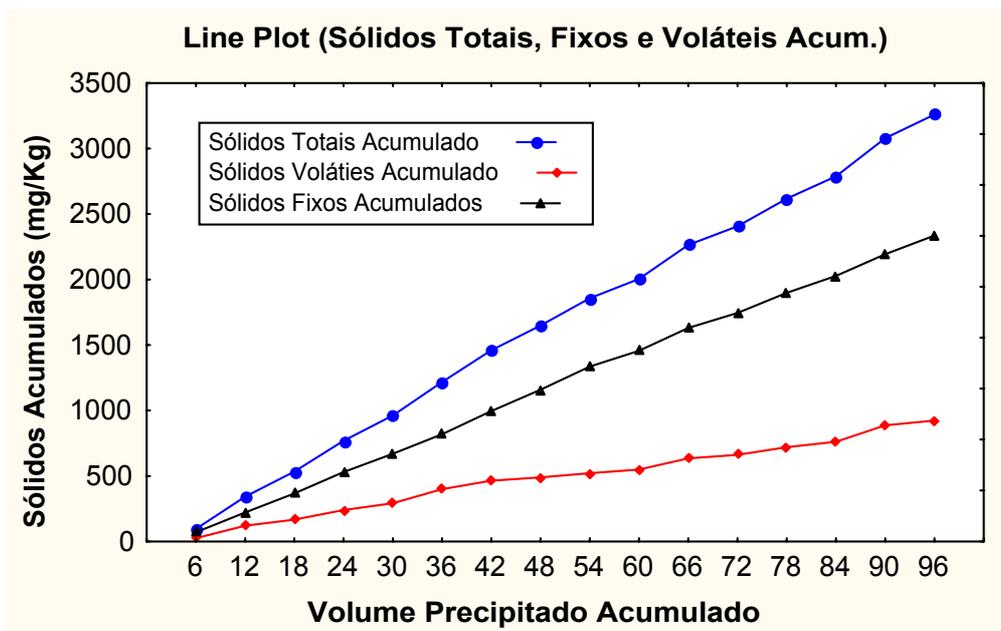


Figura 33 – Sólidos totais, fixos e voláteis acumulados nos percolados

4.5 Análise Estatística dos dados

Em virtude da pequena amostragem de dados obtidos, não foi possível fazer uma avaliação mais profunda dos dados. Por isso concentraram-se os esforços no sentido de verificar as relações existentes entre as variáveis, através da regressão linear e da correlação.

A **análise de regressão** é utilizada principalmente com o objetivo de previsão. Esta análise tem o propósito de desenvolver um modelo estatístico que possa ser utilizado para prever os valores de uma variável dependente, com base nos valores de pelos menos uma variável independente ou explicativa.

A **correlação**, ao contrário da regressão, é utilizada para medir a força da associação entre as variáveis numéricas. Neste teste o objetivo não é utilizar uma variável para prever outra, mas para medir a força da associação ou covariação que existe entre duas variáveis numéricas.

Durante a segunda fase do trabalho diversas razões de misturas entre o resíduo e os agentes solidificantes foram estudadas, e os resultados das análises nos produtos solidificados e nos seus respectivos extratos lixiviados foram transferido para uma

planilha de programa estatístico onde se obteve os seguintes resultados para correlação entre as variáveis (tabela 27):

Tabela 27 – Correlação entre as variáveis obtidas a partir das análises dos produtos solidificados e dos seus respectivos extratos lixiviados.

| Correlação R | Produtos S/E com solo argiloso, bentonita e solo argiloso + cal (n= 39) | | | Produtos S/E com solo argiloso e bentonita (n= 30) | | |
|--------------|---|------------|------------|--|------------|------------|
| | OeG (%) | OeG (mg/l) | DQO (mg/l) | OeG (%) | OeG (mg/l) | DQO (mg/l) |
| OeG% | | | | | | |
| OeG (mg/l) | -0,31023 | | | 0,08928 | | |
| DQO (mg/l) | -0,61779 | 0,742974 | | -0,72237 | 0,429331 | |
| ST (%) | -0,66784 | 0,593296 | 0,702233 | -0,59325 | -0,42885 | 0,251799 |

A tabela 27 revela que não foi possível verificar uma boa associação entre as variáveis OeG (%) nos produtos solidificados com os resultados de OeG (mg/l) nos extratos lixiviados, isto até certo ponto indica um resultado positivo, pois se a correlação fosse perfeita, isto indicaria que a redução do teor de óleos e graxas observada nos extratos lixiviados havia sido consequência direta da redução de OeG observadas nos próprios produtos solidificados, no entanto isto parece não ter ocorrido.

As variáveis mais fortemente correlatas foram os OeG (mg/l) e a DQO (mg/l) com $R = 0,74$ obtidas nos extratos lixiviados dos produtos solidificados considerando todos os agentes solidificantes, porém quando considerou-se somente os resultados obtidos a partir dos produtos solidificados com os materiais argilosos (solo argiloso e bentonita) esta correlação diminuiu consideravelmente para $R = 0,43$. Esta mesma queda na correlação foi observada na avaliação da DQO (mg/l) com os ST (%), onde a correlação reduziu de $R = 0,70$ para $R = 0,25$. Isto indica que a força de associação entre estas variáveis é válida somente quando consideradas as misturas com solo argiloso e cal.

O diagrama de dispersão e a linha de regressão dos dados obtidos para OeG (mg/l) e DQO (mg/l), a partir dos produtos solidificados com todos os agentes solidificantes podem ser vista na figura 34.

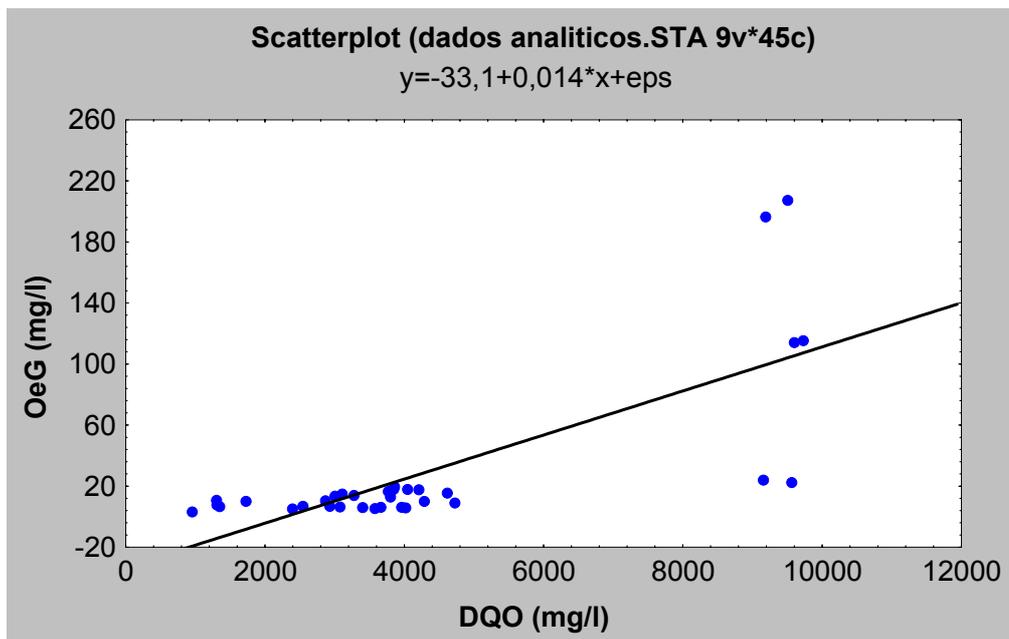


Figura 34 -Diagrama de dispersão e linha de regressão entre a variáveis OeG (mg/l) e DQO (mg/l) nos extratos lixiviados.

O gráfico demonstra uma regressão linear positiva, fortemente influenciada pelos valores obtidos nos extratos lixiviados das misturas de solo argiloso com adição de 20% de cal. A baixa correlação existente entre os valores de DQO (mg/l) e OeG (mg/l) obtidas nos produtos solidificados somente com os materiais argilosos (solo argiloso e bentonita) indica que os teores de óleos e graxas contribuem para os valores de DQO (mg/l), porém de forma insignificante, sendo impossível prever os valores de DQO (mg/l) a partir dos OeG (mg/l), ou vice-versa.

Conforme a tabela 27, observou-se uma correlação negativa ($R = -0,61$) entre as variáveis OeG (%) dos resíduos solidificados e a DQO (mg/l) obtidas nos extratos lixiviados, cuja correlação aumentou um pouco quando analisado somente os resultados obtidos dos produtos solidificados com materiais argilosos ($R = -0,72$). Este mesmo comportamento foi observado quando analisado a correlação entre os teores de OeG (%) e ST(%) nos produtos solidificados. Tendo em vista a mesma tendência de comportamento entre todos os produtos solidificados foi possível levantar a hipótese de que os valores de DQO (mg/l) neste estudo foram fortemente influenciados por elementos inorgânicos e não orgânicos conforme demonstram as figuras 35 e 36.

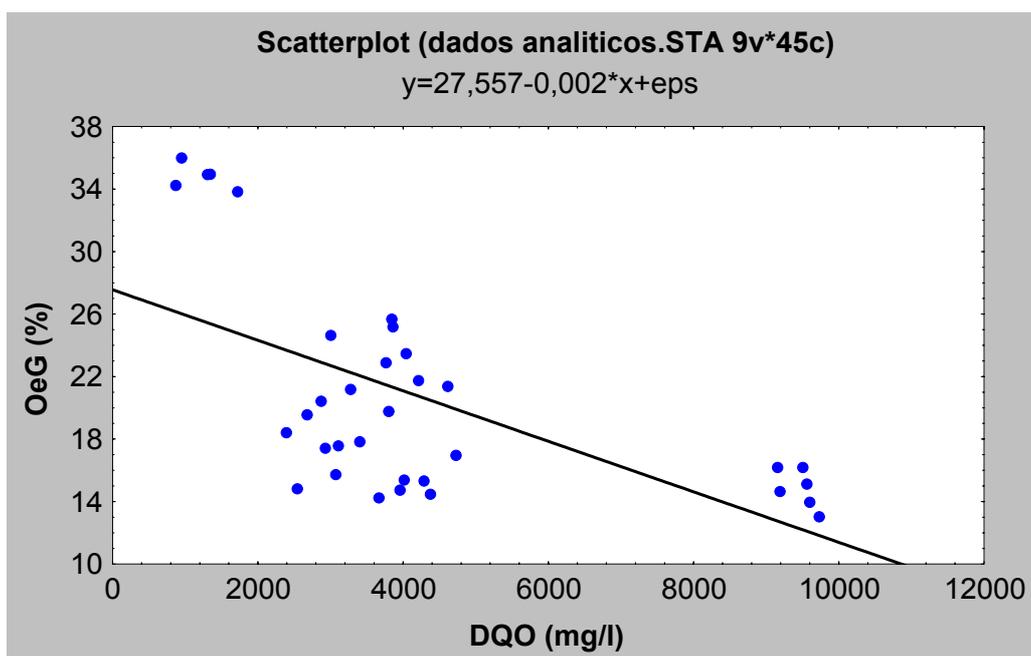


Figura 35 - Diagrama de dispersão e linha de regressão entre as variáveis OeG% nos produtos solidificados e a DQO (mg/l) nos extratos lixiviados

Os valores de DQO encontrados nos extratos lixiviados parecem estar mais relacionados com os materiais inorgânicos presentes nos produtos solidificados. Esta constatação é apoiada pela figura 35, onde pode ser observada uma correlação importante entre a redução do teor de óleos e graxas e o aumento da DQO, indicando que com o aumento das proporções dos agentes solidificantes o teor de óleos e graxas sofre uma queda, no entanto as concentrações de DQO crescem. Isto também é apoiado pela figura 36 a seguir, onde o aumento dos percentuais de sólidos totais nos produtos solidificados provoca um aumento proporcional dos valores de DQO.

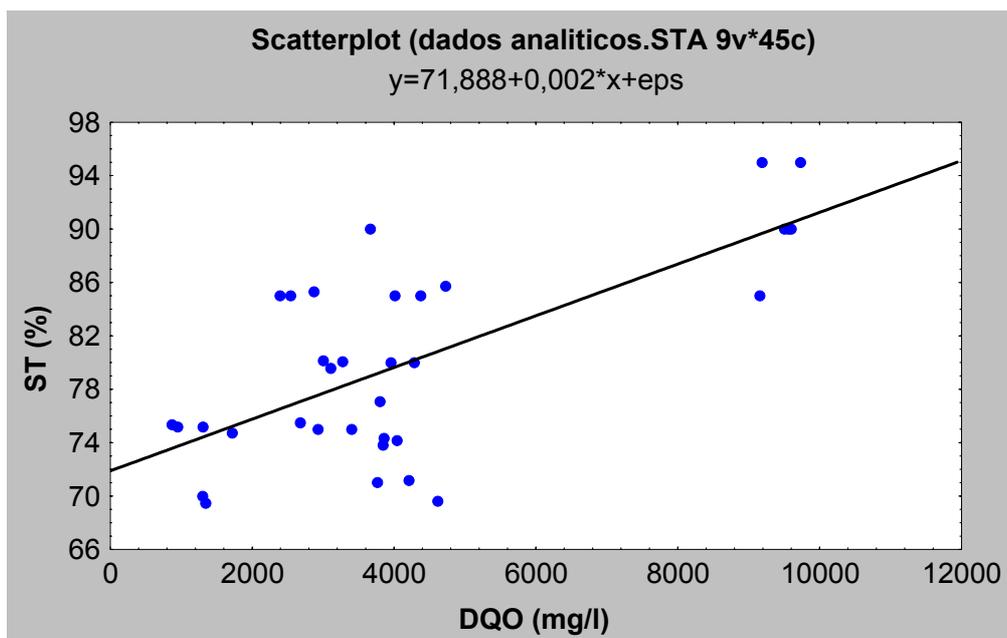


Figura 36 – Diagrama de dispersão e linha de regressão entre as variáveis ST% nos produtos solidificados e a DQO nos extratos lixiviados.

Esperava-se constatar uma correlação entre os teores de ST% nos produtos solidificados e os teores de OeG (mg/l) nos extratos lixiviados, a fim de poder prever a liberação e OeG a partir de uma análise simples como os ST, no entanto esta correlação não foi constatada, conforme os resultados expressos na tabela 27.

Observa-se que a correlação entre os ST (%) e OeG (mg/l), quando analisados no conjunto os dados dos produtos solidificados, incluindo o solo argiloso e cal, a correlação é positiva, indicando que quanto maior o percentual de sólidos maior o teor de óleos e graxas, no entanto quando analisados somente os dados dos produtos solidificados com os materiais argilosos a correlação é negativa, indicando que quanto maior o teor de sólidos menor o teor de óleos e graxas. O comportamento diferente entre as correlações obtidas para estas variáveis (ST e OeG) entre os produtos solidificados com materiais argilosos e os produtos solidificados com solo argiloso e cal não permitiu uma avaliação mais concreta.

Na última fase do trabalho analisou-se durante um mês o percolado gerado em uma célula de aterro. A correlação entre as variáveis analisadas nesta fase do trabalho pode ser visualizada na tabela 28.

Tabela 28 – Correlação entre as variáveis obtidas a partir das análises dos percolados

| Correlação R | Variáveis obtidas das análises no percolado (n = 17) | | | |
|--------------|--|----------------|---------------|---------------|
| | OeG (mg/kg) | DQO (mg/kg) | ST (mg/kg) | SF (mg/kg) |
| OeG (mg/kg) | | | | |
| DQO (mg/kg) | 0,56 | | | |
| ST (mg/kg) | -0,02 | -0,14 | | |
| SF (mg/kg) | -0,26 | -0,22 | 0,83 | |
| SV (mg/kg) | -0,20 | -0,04 | 0,88 | 0,46 |

Observou-se que as variáveis mais fortemente correlatas neste estudo foram os OeG (mg/kg) e a DQO (mg/kg), mesmo assim o $R = 0,56$ é considerado baixo, reforçando a hipótese de que os valores de DQO podem ser melhor explicados pelos valores de compostos inorgânicos, conforme constatado na análise dos dados obtidos na segunda fase deste estudo.

Não foi possível constatar correlações importantes entre as variáveis analisadas nos percolados gerados na célula piloto de aterro. O pequeno número de dados inviabilizou uma análise mais profunda de métodos estatísticos, portanto recomenda-se um aumento no número de dados para que conclusões mais precisas possam ser obtidas.

Capítulo 5

5 Conclusões e Recomendações

5.1 Conclusões

1- Com respeito ao resíduo borra de petróleo, sua periculosidade está associada principalmente à presença de elementos cancerígenos como o benzeno e o benzo(a)pireno. Devido a esta identificação, os objetivos da pesquisa foram reavaliados, uma vez que se pretendia inicialmente estudar a técnica de S/E visando a reclassificação do resíduo de Classe I (perigoso) para Classe II (não inerte).

2- O estudo das características do resíduo também revelou a possibilidade de valorização energética em fornos de cimenteiras, pois o resíduo apresentou um poder calorífico compatível com a técnica de co-processamento.

3- Com respeito à técnica de tratamento da borra de petróleo por S/E com materiais argilosos, foi possível observar visualmente o melhoramento das características físicas do resíduo pela adição tanto do solo argiloso (caulinita) quanto da bentonita comercial (vermiculita). A bentonita, mesmo em pequenas proporções proporcionou um melhoramento das características físicas do resíduo, adsorvendo bem os líquidos livres. Dessa forma, concluí-se que se o resíduo possuir baixo teor de umidade e o objetivo do tratamento for apenas o melhoramento das características físicas, pequenos percentuais (20-30% em peso) de bentonita podem ser aplicados, visto que em pequenas proporções a bentonita não se mostrou expansiva, no entanto se objetivo do tratamento for reter elementos orgânicos na massa estabilizada, será necessário adicionar proporções altas de materiais argilosos (>50% em peso), neste caso sendo mais viável a adição do solo argiloso, uma vez que o solo estudado (caulinita) não provocou um aumento excessivo de volume no material solidificado, sendo também de custo baixo e fácil acesso.

4- Não foi possível verificar a influência da área superficial e da capacidade de troca catiônica das argilas na capacidade de adsorção dos elementos orgânicos contidos no resíduo, visto que o solo argiloso e a bentonita empregados neste estudo tiveram eficiências de retenções semelhantes para os teores de óleos e graxas. A forma como os elementos orgânicos se fixam nas matrizes argilosas acontece em geral pela adsorção, cujo mecanismo é influenciado pela área de superficial e pela forma e tamanho dos poros. Os testes microestruturais feitos nos materiais argilosos revelaram que o solo argiloso empregado neste estudo apesar de possuir uma baixa área de superfície específica ($27 \text{ m}^2/\text{g}$), os macroporos possivelmente foram os responsáveis pela adsorção, ao contrário da bentonita, onde os sítios de adsorção constituíam-se basicamente de micro e mesoporos. É provável que as diferenças no formato e tamanho dos poros entre os dois materiais analisados tenham conferido eficiências semelhantes na retenção dos óleos e graxas, no entanto esta afirmação só poderá ser validada através de ensaios microestruturais nos produtos solidificados, os quais não foram realizados.

5- A substituição de 20% de argila por cal nas misturas 60/40, 50/50 e 40/60 não produziram resultados satisfatórios, pois a cal promoveu a liberação de altas concentrações de óleos e graxas nos extratos lixiviados, indicando a ineficácia deste material na retenção de contaminantes orgânicos.

6- A avaliação do risco de lixiviação de elementos orgânicos e inorgânicos presentes no material estabilizado com 40% de resíduo e 60% de solo argiloso, através da simulação das condições ambientais de precipitação elevada em uma célula de aterro em escala de laboratório, mostrou ser baixo, indicando a viabilidade da utilização desta argila na contenção de resíduos orgânicos e inorgânicos presentes no resíduo estudado.

7- A análise de óleos e graxas nos extratos lixiviados, embora tenha um papel importante neste estudo, não se constituiu o ensaio mais adequado para a avaliação de eficiência de retenção de elementos orgânicos, apenas dá uma indicação de qual dos materiais empregados é mais eficiente. Isto se dá porque o procedimento estabelecido pela NBR 10.005 – *Ensaio de Lixiviação* – inclui a filtração do extrato lixiviado em uma membrana com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$, a qual retém a maior parte dos óleos e graxas na membrana, sendo, portanto, analisada somente a parcela de óleos e graxas solúveis.

8- Observou-se também a influência do tipo de equipamento utilizado para realizar a mistura do material na densidade do produto final solidificado. Constatou-se que quanto mais homogênea a mistura maior a densidade do material, portanto cabe à empresa responsável pelo processo de solidificação e disposição do resíduo definir o grau de homogeneização desejado, uma vez que este material poderá ser compactado posteriormente no momento da disposição em aterro.

O trabalho em questão não teve o propósito de abordar todas as questões envolvidas no processo de avaliação da técnica de S/E em virtude do curto período de tempo que se concede para a realização de um trabalho de mestrado, portanto algumas recomendações são apresentadas aos pesquisadores que desejarem aprofundar seus conhecimentos nesta técnica.

5.2 Recomendações

- 1- Determinação das isotermas de adsorção, como primeiro estudo a ser desenvolvido, a fim de subsidiar a escolha dos materiais que possuem maior capacidade de adsorção para elementos específicos que se queiram imobilizar;
- 2- Verificar, por meio de análises microestruturais do produto solidificado, o mecanismo de fixação responsável pela adsorção dos elementos poluentes pelos agentes solidificantes.
- 3- Aplicar o método de lixiviação recomendado pela EPA (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), quando o objetivo do estudo for determinar elementos orgânicos presentes no lixiviados, pois através desta técnica de extração é possível analisar elementos orgânicos voláteis passíveis de serem lixiviados do produto S/E.
- 4- Determinar a permeabilidade dos produtos solidificados, frente a diferentes graus de compactação, a fim de determinar o grau de compactação que proporcione a menor permeabilidade nas misturas, reduzindo assim o risco de percolação da água da chuva pelas massas de resíduo solidificadas.
- 5- Estudar a viabilidade econômica do uso de argilas naturais em relação às argilas organofílicas e a comparação destas com outras tecnologias atualmente disponíveis para tratar resíduos oleosos.

5.3 Referências Bibliográficas

ABETRE faz análise do mercado de Resíduos Perigosos. Disponível em : <www.abetre.com.br/noticias.asp>. Acesso em: 04/11/02.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. R. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, 2000.

ALVES, F. O que está sendo feito com os resíduos industriais? **Revista Saneamento Ambiental**, v. 54, p. 16-24, nov./dez. 1998.

AMARAL, S. P. Landfarming de resíduos oleosos: projeto e operação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 3. Rio de Janeiro, 1986. **Anais**: Rio de Janeiro, IBP, 1986. 15 p.

AMARAL, S. P., DOMINGUES, G. H. Aplicação de resíduos oleosos na fabricação de materiais cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 4. Rio de Janeiro, 1990. **Anais**: Rio de Janeiro, IBP, 1990. 13p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18 ed. NewYork: APHA, 1992.

ARAFAT, H. A.; HEBATPURIA, V. M.; RHO, H. S.; PINTO, N. G.; BISHOP, P. L; BUCHANAN, R. C. Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: role of carbon. **Journal of Hazardous Materials**, p. 139-156, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos**: NBR 842. Rio de Janeiro, 1983. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Lixiviação de Resíduos**: NBR 10005. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de Resíduos**: NBR 10007. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostras de solo**: preparação para ensaio de compactação e ensaios de caracterização, NBR 6457/86. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos**: classificação: NBR 10004. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo**: análise granulométrica, NBR 7181/84. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo**: determinação do limite de plasticidade, NBR 7180/84. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo**: determinação do limite de liquidez, NBR 6459/84. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solubilização de Resíduos**: NBR 10006. Rio de Janeiro, 1987.

AUBOUROUX, M.; BAILLIF, P.; TOURAY, J. C.; BERGAYA F. Fixação de Zn^{+2} e Pb^{2+} by Ca-Montmorillonite in brines e dilute solutions: Preliminary Results. **Applied Clay Science**, v. 11, p. 117-126, 1996.

BARTH, E. F.; PERCIN, P. Stabilization and Solidification of Hazardous Waste. **Pollution Technology Review**, New Jersey, n. 186, 1990.

BLAKEY, N. C. Infiltration e absorption of water by domestic waste in landfills. In: HARWAL LANDFILL LEACHATE SYMPOSIUM, HARWAL, U.K., 1982. **Anais...**United Kingdom: [s.n.], 1982

BOYD, S. A., JAYNES, W. F. AND ROSS, B. S. Immobilization of organic contaminants by organo-clay: Application to soil restoration and hazardous waste containment. In: **Organic Substances and Sediments in Water**. USA: Lewis Publishers, 1991. v. 1. p. 181-200.

BRAGA, F. dos S.; FONSECA, M. H. G. P.; AGOSTINI, R. de M.; SILVA, V. V.; LOPES, V. L. Encapsulamento: uma alternativa para o tratamento e destinação final de resíduos oleosos – Um enfoque ambiental (estudos preliminares). In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6, Vitória, 2002. **Anais...** Vitória: ABES, 2002.

BRASIL. Departamento Nacional de Estradas de Rodagens. **Solos**: determinação do teor de umidade do DNER, Norma 213/94

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos Solos e Suas Aplicações** - Fundamentos. Vol. 1, 6º ed. revista e ampliada. Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 1988.

CASTILHOS JR, A. B., SOARES, S. R., AMARAL, C. V. Solidificação/estabilização de lodos galvânicos (metais cromo e zinco) em matrizes de cimento portland. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, Paraíba, 2002. **Anais**. Rio de Janeiro: ABES, 2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água**. São Paulo: CETESB, 1987.

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

CONNER, J. R. Principles of Fixation. In: _____. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Waste**. New York: Van Nostrand Reinhold., 1990. p. 23-57. Chapter 3

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 20, de junho de 1986.

DAMATO, M.; SOBRINHO P. A.; MORITA, D. M. Estudo da Influência do Nível de Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo na Remoção de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares e na Toxicidade Aguda para *Daphnia Similis*. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITÁRIA Y AMBIENTAL, Cancún, 1998. **Anais...** Cancún: SIDISA, 1998

DROGUETT, S. E. **Elementos de Catalisis Heterogênea**. Washington: Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, 1983, p. 4-12.

DYER, J. C.; MIGNONE, N. A. **Handbook of Industrial Residues**. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1983.(Environmental Engineering Series)

EPA. **Solidification/Stabilization Resource Guide**. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, Washington, D.C., April, 1999.

FALCON, M. F. **Information processing to determine waste minimization/pollution prevention strategies in the petroleum industry**. Venezuela: [s.n.], 1993.

FIELD, S. D.; MARKS, R. E.; WOJTANOWICZ, A. K. Advanced biological treatment and separation of hazardous constituents from petrochemical sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 28, p. 101-113, 1991.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982, p. 357.

FREEMAN, H. M. and HARRIS, E. F. Solidification/Stabilization of Organics and Inorganics. In: **Hazardous Waste Remediation Innovative Treatment Technologies**. Lancaster : Technology Publishing , 1995. Chapter 27

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. **Norma técnica n. 01/99**. Rio Grande do Sul, 1999.

FURTADO, M. Rigor ambiental aumenta demanda por incineradores. **Revista Química e Derivados**, v. 35, n. 384, 2000.

GITIPOUR, S., BOWERS, M. T., BODOCSI, S. The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated soil. **Journal of colloid and interface science**, v. 196, p. 191-198, 1997.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. New York: McGraw-Hill, 1968. (International Series in the Earth and Planetary Sciences)

GUARIDO, C. E. M. **Metodologia alternativa ao processo de rerrefino de óleos lubrificantes usados, após a etapa de desasfaltamento**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HANNA, R. A. **Estudo da estabilização por solidificação de produtos tóxicos em cimento portland: uma análise em nível microestrutural**. 1996. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo.

KUHNEN, N. C. **Apostila de Adsorção**. Florianópolis: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, 1995. Notas de Aula.

KURIAKOSE, A. P.; MANJOORAN S. K. B. **Bitumenous paints from refinery sludge**. India: Cochin University of Science and Technology, 2001.

LA GREGA, M. D., BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management: stabilization and solidification**. New York: McGraw-Hill , 1994. p. 641-704. Chapter XI (Civil Engineering Series)

LAGREGA, M. D., EVANS, J. C., ACUNA, C. O., ZARLINSKI, S. J., HALL, D. S. Stabilization of acidic refinery sludges. **Journal of Hazardous Materials**, n. 24 p. 169-167, 1990.

LANGE, L. C., SCHWABE, W.K., HILL, C. D. A tecnologia da solidificação/estabilização aplicada ao tratamento de resíduos industriais. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 3, n. 1/2, 1998.

LORA, E. E. S. **Poluição e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. Brasília: ANEEL, 2000.

LU, J. C. S.; EICHENBERGER, B; STEARNS, R. J.; **Leachate from municipal Landfills – production and management**. Noyes Publications, 1985 453 p.

MARINS, M. D., MOLLICA, M. L. **Biodegradação de borras oleosas no solo**. [s.l.]: PETROBRÁS. 1988. 14 p. Comunicação Técnica nº 29/88

ME/DNER 16-64 – *Densidade de Materiais Betuminosos*.

MENEZES, R. A. A.; GERLACH, J. R.; MENEZES, M. A. Estágio Atual da Incineração no Brasil. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA, VII, Curitiba, 2000. Disponível no site: www.kompac.com.br/publicacoes/estado.htm. Acesso em: 21.09.2001.

MORELLI, I. S. ; VECCHIOLI, G. I. ; DEL PANNO, M. T. ; GARRÉ, M. I. ; COSTANZA, O. R. ; PAINCEIRA, M. T. **Assesment of the Toxic Potential of Hidrocarbon Containing Sludges**. Argentina : Universidad Nacional de La Plata. La Plata , 1994.

MORGAN, D. S., NOVOA, J. I., HALFF, A. H. Oil sludge solidification using cement kiln dust. **Journal of Environmental Engineering** , v. 110, n. 5, p. 935-948, 1984.

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.

NICOLETTI, A. **Estudo e implementação de ensaio de classificação de resíduos perigosos (Classe I) segundo ABNT 10.004/87**. 2002. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

NORDRUM, S. B.; FYOCK, L.; FINDLAY, M. Treatment of production tank bottom sludge by composting. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS HELD, 67 th. Washington, 1992. **Anais...**Washington: [s.n.], 1992

OCCELLI, M. L. and TINDWA, R. M. Clays. **Clays minerals**, n. 31, p. 22, 1983.

ODOM, I. E. Smectite clay mineral: properties and uses. **Trans. R. Soc. Lond.** v. 311 p. 391-400, 1984.

PASSOS, J. A. L. e NEDER, L. T. C. Encapsulamento: uma técnica moderna de processamento de resíduos sólidos perigosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21. Paraíba, 2001. **Anais...**Rio de Janeiro: ABES, 2001.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. **Revista Química Nova**, v. 23, n. 6, 2000.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Industrial Mensal Produção Física – Brasil. Disponível em: <<http://www1.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/06022003pfbr.shtm>> Acesso em: 07/02/03.

PETROBRÁS. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello. **Apostila curso básico de refino para técnicos e químicos**. Rio de Janeiro: PETROBRÁS, 1995. Capítulo I.

POLLARD, S. J. T. ; MONTGOMERY, D. M. ; SOLLARS, C. J. ; PERRY, R. Organic compounds in the cement-based stabilization/solidification of hazardous mixed waste – Mechanistic and process considerations. **Journal of Hazardous Materials**, n. 28, p. 313-327, 1991.

PRIM, E. C. C. **Reaproveitamento do lodo têxtil e da cinza pesada na construção civil: aspectos tecnológicos e ambientais**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

REVISTA GERENCIAMENTO AMBIENTAL. Resíduos Industriais Parte III - Incineração é alternativa ainda pouco utilizada. São Paulo: BJ Moura, n. 4 out/nov/dez, 1998. Caderno Especial.

ROCCA, A. C. C. **Resíduos Sólidos Industriais**. 2 ed. rev. ampl. São Paulo: CETESB, 1993.

SAIKIA, N. J. ; SENGUPTA, P. ; GOGOI, P. K. ; BORTHAKUR, P. C. **Physicochemical and Cementitious Properties of Sludge from Oil Field Effluent Treatment Plant**. Índia: Dibrugarh University, 2001.

SAMPAIO, J. A. B. Hazardous Waste Management in Brazil: the need for a regional sinoptic Approach. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON INDUSTRIAL RESIDUALS MANAGEMENT IAWPRC. Salvador, 1990. **Anais...**Salvador: [s.n.], 1990 p. 285-292.

SANTI, A. M. M. e PÉREZ, S. A. N. Regulação e controle ambiental da utilização de resíduos para geração de energia térmica em fornos de produção de clínquer. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20. Rio de Janeiro, 1999. **Anais...**Rio de Janeiro: ABES, 1999.

SILVA, K. R. B. da. **Avaliação da Solidificação de Metais em Matriz de Polietileno**. 2001. 67 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

SILVA, A. B. **Gestão Ambiental na Indústria: uma avaliação do comportamento dos setores químico e petroquímico com relação aos passivos ambientais e os problemas causados em torno da Baía de Guanabara**. 2001. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde Pública).- Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro.

SILVA, F. de A. N., MONTEIRO, S. N. Avaliação ambiental de cerâmicas argilosas com resíduos oleosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14. **Anais...** São Paulo, 2000. CD-ROM.

TRUSSEL, S. and SPENCE, R. D. A Review of Solidification/Stabilization Interferences. **Waste Management**, v. 14 n. 6, p. 507-519, 1994.

URURAHY, A. F. P.; PEREIRA JR., N.; MARINS, M. D. M. **Desempenho de um biorreator do tipo CSTR no processo de degradação de borra oleosa**. Boletim Técnico. Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 41, n. 3/4, p.125-132, jul./dez. 1998.

USEPA. Solidification/Stabilization Resource Guide. Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G) EPA/542-B-99-002. Abril, 1999.

VIPULANANDAN, C. and KRISHNAN S. Solidification/Stabilization of phenolic waste with cementitious and polymeric materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 24, p. 123-136, 1990.

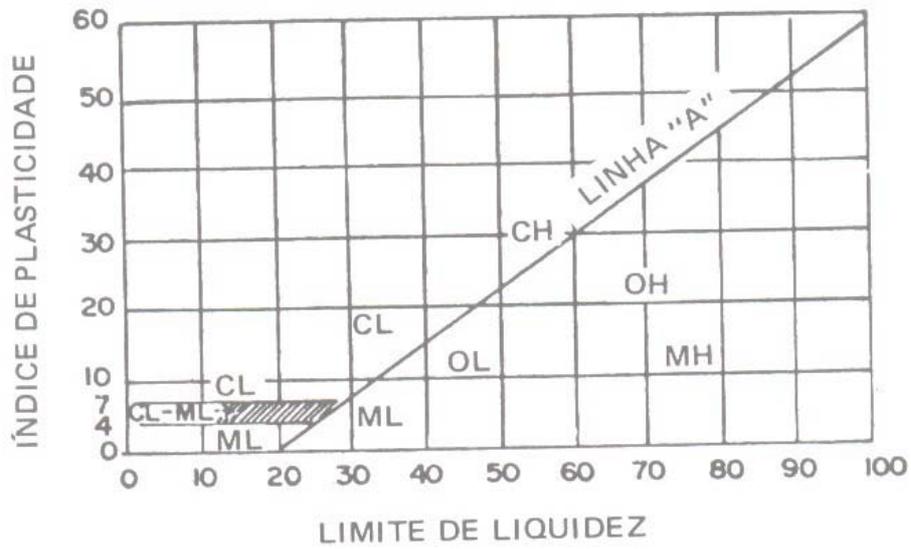
VISVANATHAN, C. Hazardous waste disposal. Resources, **Conservation and Recycling** n.16 p. 201-202, 1996.

WILES, C. C. "A Review of Solidification/Stabilization Technology". **Journal of Hazardous Materials**, 14: 5-21, 1987.

WILES, C. C. Solidification and Stabilization Technology. In: Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment e Disposal. Chapter 8 secção 7.8. McGraw-Hill, 1989.

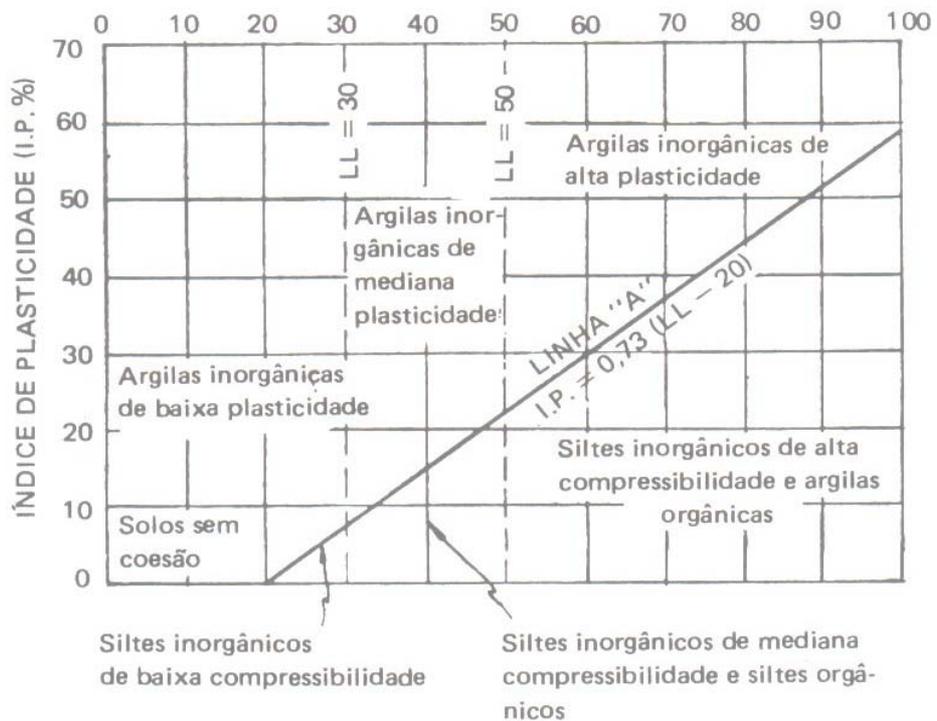
Anexos

Anexo I-a



Anexo I-b

LIMITE DE LIQUIDEZ (LL %)





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
 Departamento de Engenharia Civil
LABORATÓRIO DE MECÂNICA DOS SOLOS

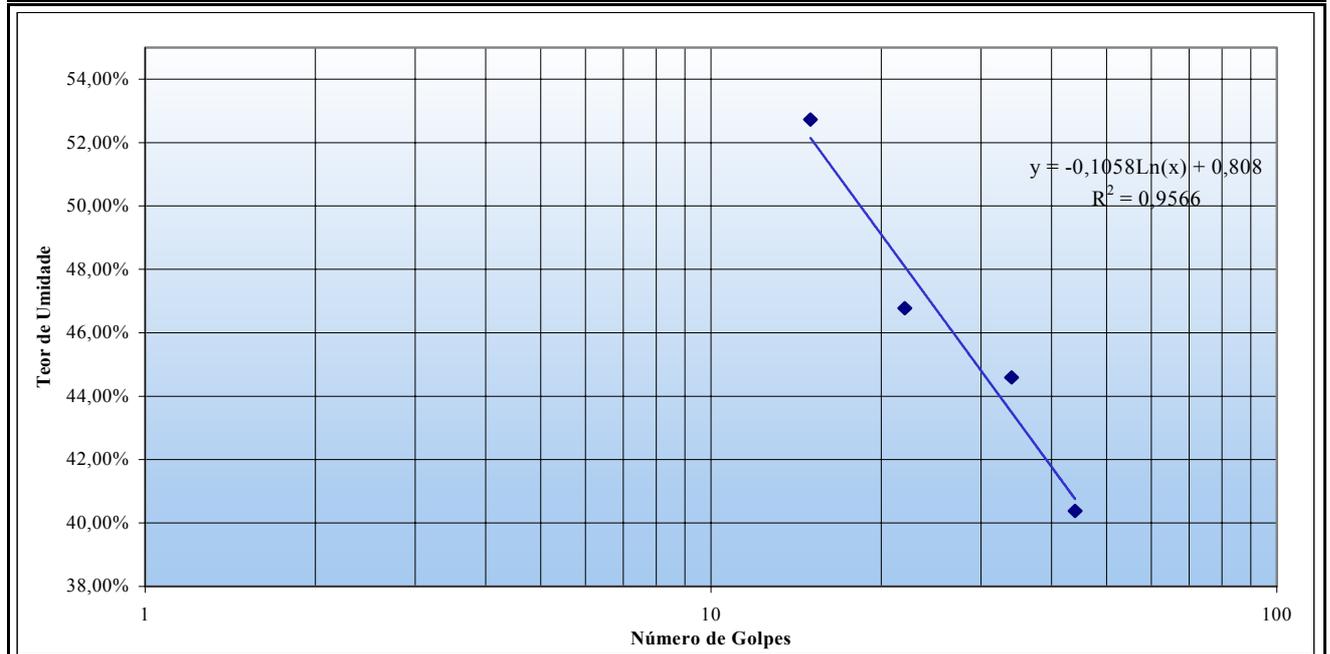
ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE LIQUIDEZ E PLASTICIDADE

Local: Aterro Sanitário Industrial Laboratorista: Débora / Eduardo / Maria
 Origem: Blumenau/SC Responsável: Marciano Maccarini
 Profundidade: ###
 Amostra N°: ###
 Interessado: Momento Engenharia Ambiental Ass. Responsável
 Data: 07/06/02

| Teor de Umidade da Amostra | | | RESULTADOS | |
|----------------------------|---------------|--------|---------------------------------|-------------|
| Cápsula (n°) | 300 | 61 | Limite de Liquidez (LL) : | 46% |
| Peso da Cápsula (g) | 14,8 | 16,1 | Limite de Plasticidade (LP) : | 36% |
| Cap. + S. Úmido (g) | 102,00 | 92,3 | Índice de Plasticidade (IP) : | 10% |
| Cap. + S. Seco (g) | 81,6 | 74,1 | Índice de Consistência (IC) : | 1,50 |
| Teor de Umidade | 30,54% | 31,38% | | |
| Teor de Umidade Médio | 30,96% | | | |

Determinação do Limite de Liquidez (LL)

| Cápsula (N°) | 268 | 92 | 202 | 105 | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--|--|--|
| Peso da Cápsula (g) | 15,60 | 17,50 | 16,30 | 30,50 | | | |
| Amostra + Cap. + Água (g) | 22,90 | 28,20 | 25,40 | 38,90 | | | |
| Amostra + Cap. (g) | 20,80 | 24,90 | 22,50 | 36,00 | | | |
| N° de Golpes | 44 | 34 | 22 | 15 | | | |
| Teor de Umidade | 40,38% | 44,59% | 46,77% | 52,73% | | | |



Determinação do Limite de Plasticidade (LP)

| Cápsula (N°) | 314 | 235 | | 241 | 73 | |
|-----------------------------|--------|--------|--|--------|--------|--|
| Peso da Cápsula (g) | 16,80 | 16,80 | | 15,20 | 16,80 | |
| Amostra + Cáp. + Água (g) | 35,10 | 31,60 | | 32,50 | 33,10 | |
| Amostra + Cáp. (g) | 30,30 | 27,70 | | 28,00 | 28,80 | |
| Teor de umidade | 35,56% | 35,78% | | 35,16% | 35,83% | |