



PRPG
Pró-Reitoria de
Pós-Graduação
PIBIC/CNPq/UFPG-2009



Aplicação da Tecnologia de Landfarming em Resíduos de Borra Oleosa de Petróleo

Igor Wesley Losacco¹, André Luiz Fiquene de Brito²

RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de aplicar a tecnologia de landfarming para atenuar metais pesados e hidrocarboneto total de petróleo em borra oleosa. A borra oleosa apresenta vários tipos de tratamentos destacando-se a técnica de landfarming. Esta técnica consiste em aplicar a borra de petróleo de forma que fique em camadas de espessura definidas, visando transformar a borra de petróleo de Classe I (perigoso) para classe II A ou II B (Não perigosa). O tratamento de landfarming varia de acordo com o clima, a localização, a temperatura e o tipo de solo. As suas vantagens são: baixo custo de capital e operação. Os resultados mostraram que houve redução do teor de Cromo para valores próximos de 83%, Níquel de 30% e Zn de 69%. Para a concentração de hidrocarboneto total de petróleo a redução foi de 58,1%, mostrando que o sistema pode contribuir para a atenuação dos contaminantes.

Palavras-chave: Landfarming, Petróleo, Borra Oleosa, Resíduos Sólidos.

Application of Technology of Waste in Landfarming Petroleum Oils

ABSTRACT

This study aimed to apply the technology to mitigate landfarming of heavy metals and total petroleum hydrocarbons in oily sludge. The oily sludge has several types of treatment from which the technique of landfarming, this technique is to spread the sludge oil is so thick in layers defined and transforming the lees of petroleum Class I (hazardous) to Class II A or II B. The treatment of landfarming varies depending on the climate, location, temperature and soil type. Its advantages are: low cost of capital and operation. The results showed that there was need to reduce the chromium of 83%, nickel of 30% and 69% for Zn. For the concentration of total petroleum hydrocarbon reduction was 58.1%, showing that the system can contribute to the attenuation of contaminants.

Keywords: Landfarming, Oil, oil lees, Solid Waste.

INTRODUÇÃO

Depois da Revolução Industrial, no final do século XVIII, e do desenvolvimento no setor petrolífero, o petróleo tornou mundialmente a principal fonte de combustível; Este desenvolvimento principalmente na área de refino trouxe resíduos com grandes impactos ambientais nos ecossistemas. As borra oleosa de petróleo, que estão no estado sólido ou líquido é resultado de separações do óleo cru bruto de concentrações principalmente de aromáticos, de alcanos com grande ramificação de cadeia, e mistura de impurezas da própria estações de refino.

¹ Aluno de Graduação do Curso de Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Eng. Química, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: igorlosacco@hotmail.com

² Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito, Unidade Acadêmica de Eng. Química, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: andre@deq.ufcg.edu.br; WWW.labger.pro.br

A Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE), os números sobre a quantidade de resíduos sólidos industriais perigosos são imprecisos, mas, a Câmara de Comércio Brasil/Alemanha comparando a economia brasileira com a alemã calculou que seriam gerados anualmente 2,9 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais perigosos no Brasil (ABETRE, 2002).

A Tabela 1 mostra o destino dos resíduos sólidos industriais gerados no Brasil nos anos de 2001 e 2002.

Tabela 1 - Destino final de resíduos sólidos industriais.

Tecnologia	Resíduos Tratados (t.ano ⁻¹) 2000	Resíduos Tratados (t.ano ⁻¹) 2001
Aterro	670.089	598.631
Co-processamento	94.279	159.669
Incineração	8.542	32.880
Tratamentos físico-químicos	20.662	28.128
Serviços de Saúde	9.371	29.733
Total	803.763	849.041

Fonte: ABETRE (2002)

A Tabela 1 mostra que apenas 27,7 e 29,3% do total produzido (2,9 milhões de tonelada) seriam tratados ou levados para aterros industriais licenciados pelos órgãos de proteção ambiental nos anos de 2000 e 2001 respectivamente.

Existem vários tipos de tratamento destacando-se a técnica de landfarming, também conhecido como tratamento no solo, é uma tecnologia que envolve controle de aplicação do resíduo na superfície do solo, e na sua incorporação nas zonas superficiais. Este método tem sido amplamente utilizado nos Estados Unidos da América e na União Européia, por ser um processo de baixo custo e com alta eficiência de biodegradação de resíduos de hidrocarbonetos. (CONEGLIAN et. al., 2006).

O "landfarming" é uma das tecnologias de remediação que consistem na aplicação do resíduo na superfície do solo, de modo a reduzir as concentrações dos constituintes de petróleo por meio da biodegradação microbiana.

O espalhamento do material oleoso contaminante sobre o solo e a incorporação na camada arável, também denominada camada reativa (US EPA, 2000), pode afetar diretamente e de modo diferenciado, os microrganismos responsáveis pela biodegradação (Franco, 2004). A biodegradação microbiana, que é o mecanismo primário de eliminação dos poluentes orgânicos do ambiente, sendo de grande importância a manutenção de uma comunidade microbiana heterotrófica ativa, mas são escassos os estudos relacionados à atividade dos microrganismos em área de tratamento de resíduo petroquímico por *landfarming*.

A técnica de landfarming consiste em espalhar a borra de petróleo de forma que fique em camadas de espessura de 0,3-1,0 m e utilizando os microrganismos do próprio solo ou adicionado-o no ambiente para degradar ou imobilizar os resíduos, ou através da própria volatilização do resíduo. A borra de petróleo divide-se em: Classe I: Perigosos, Classe II: Não-Perigosos (Classe II A: Não-inertes e Classe II B: Inertes), e o processo de landfarming transforma a borra de classificação da Classe I (perigoso), para ser convertida para um material de Classe II B (inerte) com as seguintes características: menor toxicidade, menor solubilidade e menor lixiviabilidade.

Os regimes de tratamento de landfarming variam de acordo com o clima, a localização, a temperatura e o tipo de solo. As vantagens e desvantagens do processo de landfarming são: Baixo custo de capital e operação; Requerimento de grandes áreas; Longo tempo; Altas taxas de volatilização.

A adição da borra oleosa aos solos é frequentemente seguida de um incremento no consumo de oxigênio (ODU, 1972). WATTS et al. (1982). Trabalhando com aplicação de resíduos oleosos no solo, medindo a atividade microbiana pela evolução do CO₂, encontraram índices de respiração 6 vezes maior em sítios que tiveram a aplicação de resíduo oleoso em comparação com aqueles sem a aplicação.

GRUIZ e KRISTON (1995) encontraram valores de respiração dez vezes maior que o normal, provando a presença da biodegradação em solos contaminados com óleo. Citam também o decréscimo no conteúdo de óleo. Num experimento conduzido por SEAKER e SOPPER (1988), estudando sobre taxa de decomposição de resíduos em solos, verificou que a mesma era mais alta quanto mais velha era o sítio, sugerindo que a população de fungos e bactérias eram mais capazes aos processos de decomposição quanto mais velho era o sítio, resultado da especialização dos microrganismos.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos – LABGER(WWW.labger.pro.br), localizado na UFCG/CCT/UAEQ.

MATERIAIS

A borra oleosa de petróleo (figura 1) utilizada no estudo foi proveniente de aterro sanitário industrial localizado em Alagoas. Este local recebe as borras oleosas de vários Estados nordestinos.

De cor escura ela apresenta em dois estados físicos, sólido e sem-sólido, dando um aspecto pastoso, além de apresentar um grande cheiro de querosene quando manipulada.

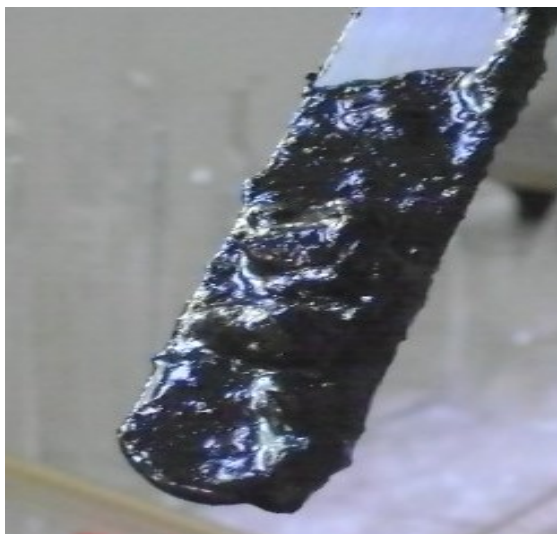


Figura 1 - Amostra da borra de petróleo.

Neste trabalho de pesquisa foi simulada uma situação de campo em laboratório. Foi construído reatores com altura definida, simulando uma camada do solo. No interior do reator foi colocada a borra oleosa juntamente com o solo argiloso.

Os reatores utilizados no estudo (figura 2) foram construídos visando simular as condições de campo no solo. Eles apresentam o corpo constituído por um tubo de Policloreto de Vinila (PVC) cortado em 0,37 m de comprimento e 7,5 cm de diâmetro.

O comprimento foi escolhido para acomodar aproximadamente 1,0 kg da amostra de modo que fique de baixo da entrada de ar (figura 3). A entrada de ar tem 0,9 cm, fica 17 cm de distancia do fundo da cape (tampa) de baixo do tubo, e a saída tem 1,8 cm.

Portanto as figuras 2 e 3 mostram respectivamente os reatores sem acoplamento das bombas e o esquema das medidas do reator.



Figura 2 - Reatores sem acoplamento das bombas

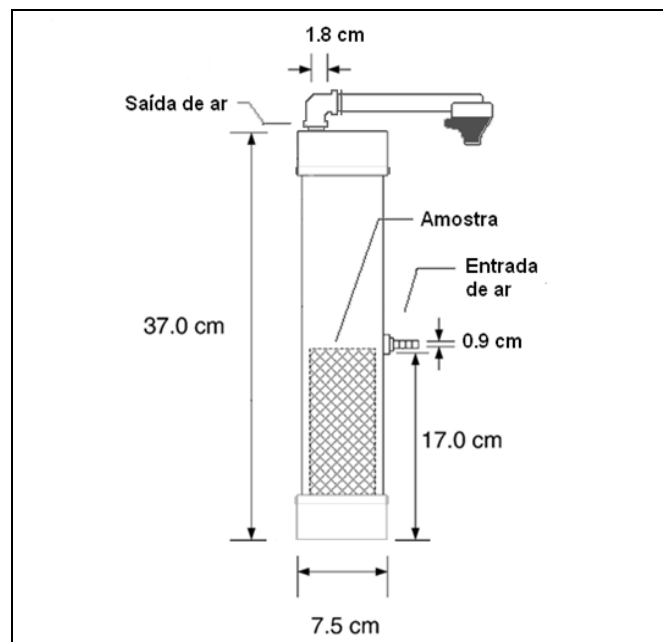


Figura 3 - Esquema das medidas do reator.

Na base do reator foi colocado e colado um cape (figura 3), enquanto no topo foi colocado um cape removível. A entrada de ar foi feita através de um furo no qual colocou-se um bico de mangueira e vedado suas borda com veda rosca. Na saída de ar foi furado a cape e colocado um pequeno cano acoplado com um joelho e uma torneira, esta torneira permaneceu apertada o tempo todo durante o experimento.

O sistema ou a parte que vai ser analisada dentro do reator apresenta 1 kg com as seguintes composições: 5% de borra de petróleo e 95% de solo, o solo adquirido na barragem poço verde. Apresenta as seguintes características: Areia arenosa de cor avermelhada escura com: IP= 14; compactação= 26 golpes; Densidade Máxima = 1857 g/cm³ e umidade 14%. A granulometria está apresentada na tabela 2:

Tabela 2 - tabela granulométrica do solo do reator

Peneira	1"	3/8"	N°4	N°10	N°40	N°80	N°200
% de Passagem	99%	94%	93%	85%	82%	77%	71%

Métodos

A caracterização da borra de petróleo consiste em análise e monitoramento da borra no reator de simulação.

A análise e monitoramento constantes e periódicos do reator estão mostrados na tabela 3. As seguintes análises foram realizadas periodicamente: Teor de umidade (TU), Sólidos totais e suas Frações.

Tabela 3 - Ensaio e dias de monitoramento

Ensaio	Dia	Dias seqüenciais
1	2 abril	0 (início)
2	9 abril	7
3	16 abril	14
4	23 abril	21
5	30 abril	28
6	8 maio	35
7	15 maio	42
8	22 maio	49
9	29 maio	56
10	5 junho	63

O ensaio de lixiviação antes e após do experimento foi realizado usando o ensaio de lixiviação da ABNT. O extrato foi analisado em termos de metais pesados e HTP.

O Procedimento de Lixiviação de resíduo, que já incluía o potencial Hidrogeniônico (pH), foi realizado usando norma da ABNT NBR 10004:2004; ABNT NBR 10007:2004, U.S EPA 1113:19926. "Test Methods for Evaluating Solid Waste, Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) Revision 0, 35 p. Physical/Chemical Methods. Sw – 846, Washington, D. C.,1992."

Para a caracterização da borra através do teor de umidade e o de sólidos totais e suas frações, retirava-se a amostra do reator após a aeração.

A figura 4 mostra o equipamento usado para o ensaio de lixiviação.



Figura 4 – Aparelho rotativo de lixiviação – NBR 10.005

O procedimento de análise de Hidrocarboneto Total de Petróleo (HTP) e análise de Metais foi-se encaminhada amostra para CTGÁS (Centro e Tecnologias do Gás) em Natal, no qual se analisou o HTP(Hidrocarboneto total de petróleo), por cromatografia gasosa.

A análise de metais pesado foi realizada em Poe espectroscopia de absorção atômica no qual se analisou a concentração dos metais pesados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema experimental analisado apresentou os seguintes resultados:

Teor de Umidade (TU)

A umidade da borra oleosa de petróleo (tabela 4) no estado bruto apresentou uma média de 33,18% de umidade. Calculando as umidades percentuais das análises nos reatores obteve-se uma média dos seguintes resultados:

Tabela 4 - Dada da análise do TU

Ensaio	Datas	Dias seqüenciados	Umidade (%)
1	2 abril	0 (início)	5,95%
2	9 abril	7	5,14%
3	16 abril	14	5,16%
4	23 abril	21	5,20%
5	30 abril	28	5,26%
6	8 maio	35	5,13%
7	15 maio	42	4,32%
8	22 maio	49	3,70%
9	29 maio	56	2,59%
10	5 junho	63	2,53%

Na Tabela 4 pode-se observar que a umidade baixou ao longo dos dois meses de monitoramento.

Por outro lado, o gráfico 1 mostra a evolução temporal do teor de umidade no reator, e o coeficiente de determinação (R^2), mostrando que o modelo consegue explicar 83,2% da queda da umidade. O valor aproximado de 17% pode ser atribuído a erros aleatórios ou até mesmo da composição da borra.

teor de umidade

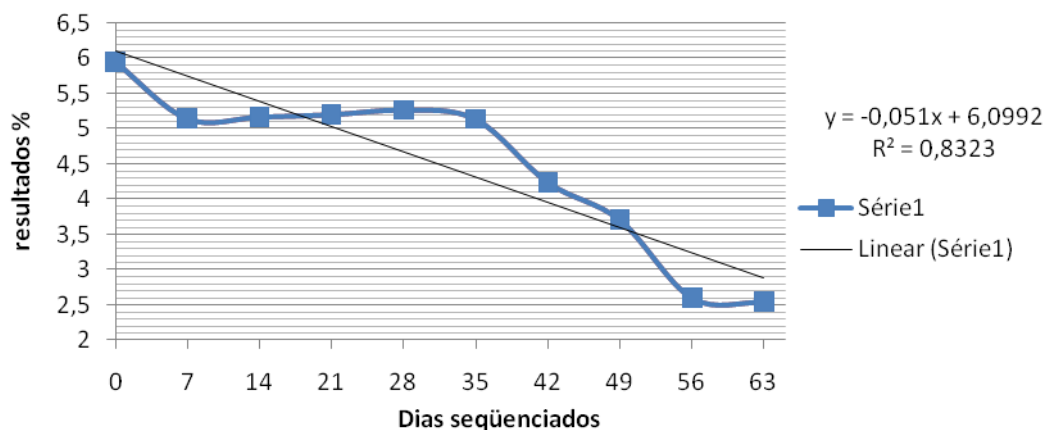


Gráfico 1 - Gráfico dos resultados do teor de umidade

Sólidos Totais e suas frações

Os sólidos e suas frações no estado bruto, apresentou média de 66,84% de sólidos totais e suas frações das análises nos reatores apresentou uma média dos seguintes resultados:

Tabela 5 – Dada da análise de sólidos totais

Ensaio	Datas	Dias seqüenciados	Sólidos Totais(%)
1	2 abril	0 (início)	94,05%
2	9 abril	7	94,86%
3	16 abril	14	94,83%
4	23 abril	21	94,80%
5	30 abril	28	94,74%
6	8 maio	35	94,87%
7	15 maio	42	95,77%
8	22 maio	49	96,30%
9	29 maio	56	97,41%
10	5 junho	63	97,47%

A média dos resultados do reator foi igual a 95,51% de sólidos totais. Este valor foi bastante superior quando comparado à borra no estado bruto. O gráfico 2 mostra a evolução temporal do teor de sólido total.

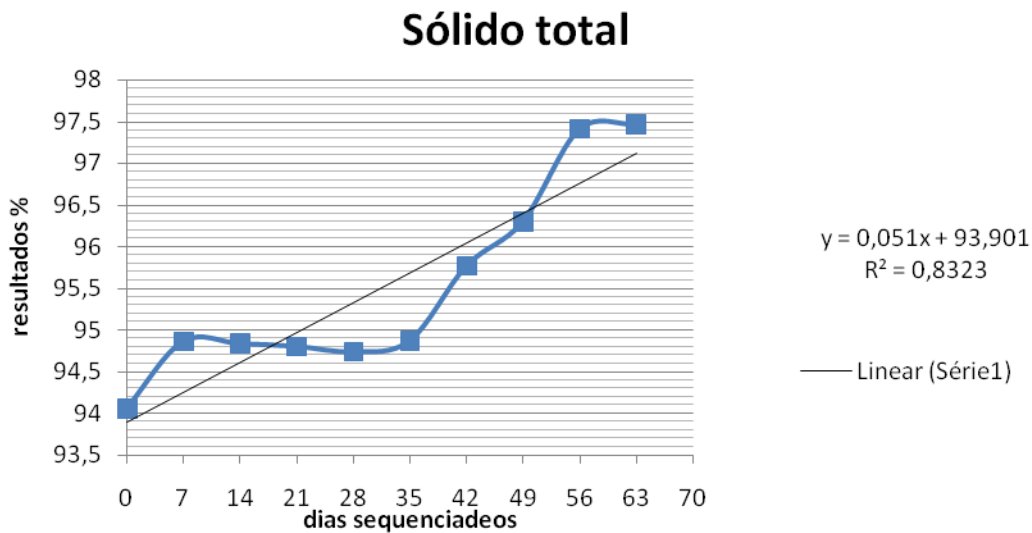


Gráfico 2 - gráfico dos resultados de teor de sólidos totais

Teor de Metais Pesados e HTP na Borra Oleosa de Petróleo

Para a análise realizada na borra de petróleo antes do tratamento, têm-se os seguintes resultados: O pH da borra oleosa de petróleo apresentou valor de pH igual a 7,73 na temperatura de 27,7°C. O resultado obtido na análise de cromatografia no lixiviado da Borra Oleosa, pelo método EPA 8271 esta apresentado no gráfico 3.

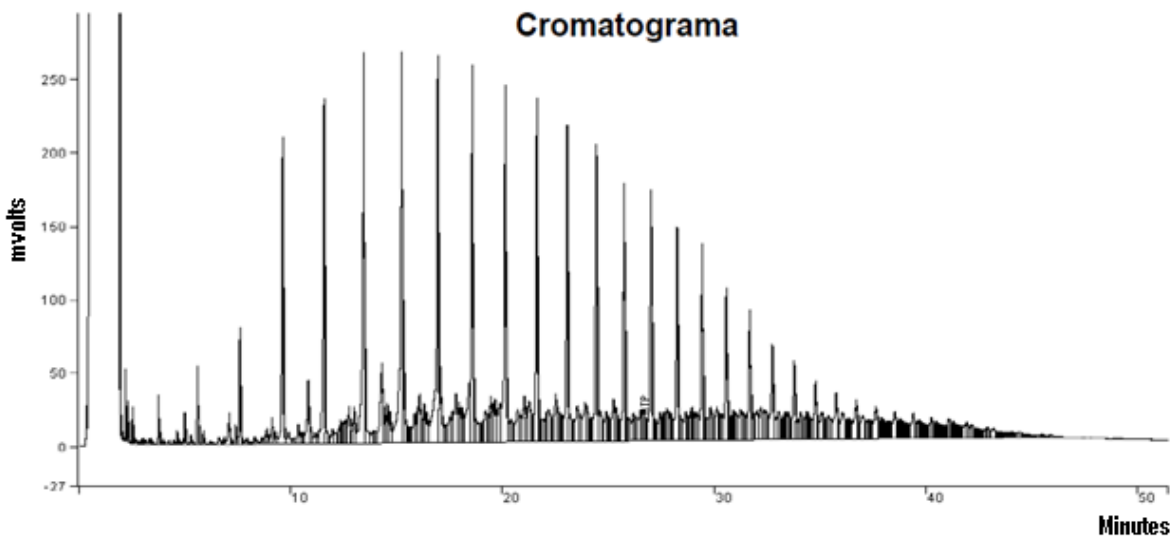


Gráfico 3 - Análise por Hidrocarboneto Totais de Petróleo (HTP)

O valor do material bruto foi igual a 6372,52 µg/l de HTP, o que corresponde a uma valor de 127,91 mg/Kg, conforme cromatograma (gráfico 3).

A análise de HTP realizada na borra após o monitoramento caiu para 2672,65 µg/l, mostrando que a adição da borra oleosa na areia faz com que o valor se reduza para mais da metade. A borra oleosa de petróleo apresentou as seguintes concentrações dos metais pesados (tabela 6):

Tabela 6 – Teor de metais na borra oleosa de petróleo – Material Bruto

Metal	Ba	Cr	Ní	Zn	Fe	Co	Cd	Al
-------	----	----	----	----	----	----	----	----

Valor:mg/L	12,0	0,24	0,13	8,58	104	<0,10	<0,05	58,7
Metal	Mg	Ca	Na	Pb	Cu	Mn	K	---
Valor:mg/L	58,7	670	505	0,29	0,11	17,7	24,1	---

Legenda: Ba: Bário; Cr: Cromo; Ni: Níquel; Zn: Zinco; Co: Cobalto; Cd: Cádmio; Al: Alumínio; Mg: Magnésio; Ca: Cálcio; Na: Sódio; Pb: Chumbo; Mn: Manganês e K: Potássio

Na tabela 7 os principais metais foram: Ba; Cr; Ni; Zn; Fe; Al; Mg; Ca; Na; Pb; Cu; Co e K. Vale destacar que o Cálcio, sódio e Potássio são metais alcalinos e alcalinos terrosos. A tabela 7 mostra o valor dos metais após o período de monitoramento:

Tabela 7 – Teor de metais após o monitoramento do sistema

Metal	Ba	Cr	Ni	Zn	Fe	Al	Mg	Ca	Na	Pb	Cu	Mn	K
Valor:mg/L	4,8	0,04	0,09	3,89	32	18,9	31	342	367	0,09	0,087	10,9	17,9

Com relação aos metais pesados, comparando os valores da tabela 6 com a 7, pode-se constatar que os contaminantes Bário, Cromo, Níquel, Zinco, Ferro e Alumínio, Chumbo, Cobre apresentaram 60 %; 83,3 %; 30,76 %; 54,43 %; 69,23 %; 67,8%; 68,9% e 20,9% respectivamente de redução do teor de contaminantes.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos nesta pesquisa experimental, onde se analisou a concentração de metais e hidrocarboneto total de petróleo num sistema de landfarming concluiu-se que:

- A borra oleosa de petróleo apresenta elevado teor de hidrocarbonetos e metais pesados;
- A concentração de metais pesados e hidrocarbonetos totais de petróleo foi reduzida em relação a sua concentração inicial, mostrando que a borra oleosa reduziu a sua concentração;
- A umidade e o teor de sólidos totais são inversamente proporcionais;
- O tratamento no solo, ou seja, landfarming pode ser uma saída para resolução do problema de disposição de borra oleosa de petróleo.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica e a UFCG/UAEQ/LABGER pelas condições operacionais da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 7181: **Análise Granulométrica**. Método de Ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO, RECUPERAÇÃO E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ESPECIAIS - ABETRE. **A Riqueza do lixo Industrial**. São Paulo, Brasil, 2003. Acesso em: 06 de Jun. - 2003. Disponível em : www.abetre.com.br

CONEGLIAN, C. M. R; SIVIERO, A. R; POLETTIE, C. C.; VENDEMIATI, J. A. S; DRADONI, G. S.; RIBEIRO, M. S, ANGELIS, D. E.; FURLANL. T.; GONÇOÇVESRA. Avaliação do biodegradação no solo de resíduos gerados em refinaria de petróleo. In.: holes environment, v.6. n.2 P.106, 2006

FRANCO, I. Microbiological resilience of soils contaminated with crude oil. Geoderma, Amsterdam, v.121, n.1/2, p.17- 30, 2004.

GRUIZ, K., KRISTON, E. 1995. In situ bioremediation of hydrocarbon in soil. Journal of Soil Contamination. 4(2): 163- 173.

SEAKER, E.M. e SOPPER,W.E. 1988. Municipal sludge for minespoil reclamation: I. Effects on microbial populations and activity. Journal Environmental Quality. 17: 591 – 597.

US EPA. United States Environmental Protection Agency. Introduction to Phytoremediation. EPA/600/R-99/107. WashingtonDC, 2000. 104p

WATTS, J.R., COREY, J.C. E McLEOD, K.W. 1982. Land application studies of industrial waste oils. Environmental Pollution. 28: 165 – 175.