



**FACULDADE DE PINDAMONHANGABA**

**Alessandra Aparecida Feliciano da Silva**

**Fernando César Bahia**

**Giovani Miranda de Carvalho**

**Tratamento e Disposição de Resíduos Sólidos Industriais  
Contaminados por Derivados de Petróleo**

**Pindamonhangaba - SP  
2011**



**FACULDADE DE PINDAMONHANGABA**

**Alessandra Aparecida Feliciano da Silva**

**Fernando César Bahia**

**Giovani Miranda de Carvalho**

**Tratamento e Disposição de Resíduos Sólidos Industriais  
Contaminados por Derivados de Petróleo**

**Monografia apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Diploma de  
Tecnólogo pelo Curso de Tecnologia em  
Processos Químicos da Faculdade de  
Pindamonhangaba - FAPI**

**Orientador: Prof. Dr. Dailton de Freitas**

**Pindamonhangaba - SP  
2011**

## **Dedicatória**

A Deus por tudo que nos proporciona na Vida

À nossa família e amigos.

## **Agradecimentos**

Agradecemos a todos os professores pelo constante aprendizado e a todos que nos ajudaram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste projeto.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Dailton de Freitas, orientador, professor, amigo, um muito obrigado pela dedicação e ajuda para a conclusão deste trabalho.

A Faculdade de Pindamonhangaba – FAPI, por sempre nos apoiar em nossas atividades desenvolvidas e por cumprir bem o seu lema no qual se dedica a formação de Seres Humanos.

## **Epígrafe**

“Tudo posso naquele que me fortalece”

Filipenses 4:13

## RESUMO

As atividades industriais crescem em um ritmo acelerado e estes crescimentos trazem consigo alguns riscos, sendo os acidentes ambientais um dos mais preocupantes. Estes podem ser responsáveis por grandes contaminações de solo e água, que causam problemas sociais e de saúde pública. A indústria de petróleo, em suas diversas atividades, apresenta um risco ambiental inerente o qual precisa ser constantemente gerenciado. A geração de resíduos por uma indústria deste segmento requer a necessidade de procedimentos adequados para a sua correta disposição. Este trabalho tem como objetivo geral demonstrar uma técnica para o tratamento, disposição e monitoramento do solo por resíduos sólidos industriais contaminados com derivados de petróleo recebido na “Resicontrol Soluções Ambientais S/A”, aterro sanitário e industrial localizada na cidade de Tremembé – Vale do Paraíba – São Paulo. A técnica a ser empregada para o tratamento será por encapsulamento dos resíduos, utilizando reagentes como o cimento, cal e argila. O monitoramento dar-se-á por ensaios físico-químicos do solo, do percolado e do lençol freático da área destinado ao recebimento destes resíduos contaminados.

## **ABSTRACT**

The industrial activities grow in an accelerated rhythm and these growths bring with itself some risks, being the environmental accidents the most preoccupying. These can be responsible for great soil contaminations and water, that cause social problems and of public health. The industry of petroleum, in several activities, it presents an inherent environmental risk, which it needs to constantly be managed. The generation of residues for an industry of this segment requests the need of appropriate procedures for its correct disposition. This work has as general objective to demonstrate a technique for the treatment, disposition and monitoring of the land for industrial solid residues polluted with derived of petroleum received in "Resicontrol Environmental Solutions S/A", sanitary and industrial embankment located in the city of Tremembé – Vale do Paraiba - São Paulo. The technique to be used for the treatment will be for encapsulate of the residues, using reagents as the cement, whitewash and clay. The monitoring will feel for physiochemical rehearsals of the soil, of the percolated and of the Groundwater of the area destined to the reception of these polluted residues.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Amostra do solo .....	33
Figura 2. Identificação das amostras .....	33
Figura 3. Leitura do pH na amostra de solo .....	34
Figura 4. Extração do hexano no ensaio de óleos e graxas .....	35
Figura 5. Peso final para cálculo de óleos e graxas .....	36
Figura 6. Ensaio de líquidos livres.....	36
Figura 7. Método para cálculo da densidade do solo.....	37
Figura 8. Lixiviador.....	38
Figura 9. Concentração ácida da amostra.....	38
Figura 10. Amostras prontas para análise.....	38
Figura 11. Equipamento de absorção atômica.....	39
Figura 12. Argila para tratamento da amostra.....	40
Figura 13. Cimento e cal para tratamento da amostra.....	40
Figura 14. Tratamento do solo em laboratório com adição da argila,cimento e cal virgem.....	41
Figura 15. Recebimento do solo.....	41
Figura 16. Adição da argila.....	41
Figura 17. Mistura do solo na cuba.....	41
Figura 18. Adição do cimento e cal virgem.....	41
Figura 19. Homogeneização do sistema.....	42
Figura 20. Transporte do resíduo para aterro.....	42



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ensaio de óleos e graxas totais.....	43
Tabela 2. Análises de metais completa do resíduo.....	44
Tabela 3. análise de Metais pelo processo de solubilização.....	45
Tabela 4. Tratamento para encapsulamento do resíduo.....	45
Tabela 5. Ensaio completo após encapsulamento do resíduo.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>ABAS</b>	Associação Brasileira de Águas Subterrâneas
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	Sulfato de Alumínio
<b>BTEX</b>	Benzeno, Toluneno, Etilbenzeno, Xileno – hidrocarbonetos aromáticos.
<b>CdCl<sub>2</sub></b>	Cloreto de Cádmio
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - SP
<b>Cl<sup>-</sup></b>	Ânion Cloreto
<b>CO<sub>3</sub><sup>-2</sup></b>	Ânion Carbonato
<b>CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	Ânion Cromato
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>Eh</b>	Potencial Redox
<i>ex situ</i>	Fora do lugar de origem
<b>FEPAN</b>	Fundação Estadual de Proteção Ambiental - RS
<b>HPA (PAH)</b>	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
<b>HCl</b>	Ácido Clorídrico
<i>in situ</i>	No lugar de origem
<b>Mn</b>	Manganês
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Ânion Nitrato
<b>OH<sup>-</sup></b>	Ânion Hidroxila
<b>PEAD</b>	Polietileno de Alta Densidade
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>PO<sub>4</sub><sup>-3</sup></b>	Ânion Fosfato
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	Ânion Sulfato
<b>USEPA</b>	Agência de Proteção Ambiental Americana

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1 Objetivos.....</b>	<b>12</b>
<b>1.2 Justificativas.....</b>	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Área Contaminada por Resíduos .....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Contaminação por Compostos Derivados de Petróleo .....</b>	<b>14</b>
<b>2.3 Contaminação por Metais.....</b>	<b>15</b>
2.3.1 COMPLEXAÇÃO.....	15
2.3.2 PRECIPITAÇÃO .....	16
2.3.3 OXIDAÇÃO/REDUÇÃO .....	16
2.3.4 ADSORÇÃO/TROCA IÔNICA .....	17
2.3.5 METAIS PRESENTES NA NATUREZA E SEU COMPORTAMENTO .....	17
<b>2.4 Gestão dos Resíduos Sólidos Industriais Contaminados .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 Adequação dos Resíduos Contaminados .....</b>	<b>21</b>
<b>2.6 Tratamento e Disposição dos Resíduos Contaminados.....</b>	<b>22</b>
<b>2.7 Monitoramento do Lençol Freático .....</b>	<b>25</b>
<b>2.8 Líquidos Percolados, Lixiviados ou Chorume .....</b>	<b>25</b>
<b>2.9 Remediação de Solos Contaminados .....</b>	<b>28</b>
2.9.1 BIORREMEDIAÇÃO .....	30
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Amostragem .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2 Ensaio de Caracterização do Solo .....</b>	<b>33</b>
3.2.1 pH .....	34
3.2.2 ÓLEOS E GRAXAS TOTAIS .....	34
3.2.3 LÍQUIDOS LIVRES .....	36
3.2.4 DENSIDADE .....	37
3.2.5 ENSAIO DE METAIS – LIXIVIAÇÃO.....	37
3.2.6 EXTRATO DO SOLUBILIZADO .....	39
<b>3.3 Tratamento.....</b>	<b>39</b>
<b>3.4 Tratamento in Situ .....</b>	<b>41</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 Ensaios Preliminares .....</b>	<b>43</b>
<b>4.2 Tratamento do Resíduo.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3 Teste de Estabilidade.....</b>	<b>46</b>
4.3.1 ENSAIO DE pH .....	47
4.3.2 ÓLEOS E GRAXAS TOTAIS .....	47
4.3.3 ENSAIOS DE METAIS (SOLUBILIZADO) .....	48
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>52</b>
<b>6 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a evolução e o desenvolvimento no Brasil, surgiram também problemas ambientais ocasionando contaminações do solo e das águas superficiais e subterrâneas. Com isto houve a necessidade de novas pesquisas para remediação de solos contaminados, a fim de minimizar o volume e a toxicidade dos resíduos industriais. As indústrias em geral são consideradas geradoras de efeitos nocivos ao meio ambiente, e em especial as petrolíferas. As atividades petrolíferas geram uma grande quantidade de resíduos durante as etapas de produção, processamento, transporte e refino. Além da geração de resíduos, há também o problema de acidentes com derramamento de derivados de petróleo no processo produtivo e durante o transporte.

Há vários métodos de remediação de solo contaminado com óleos e graxas, entre eles, podemos citar o processo de solidificação/estabilização ou encapsulamento dos contaminantes. 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 dessa estrutura. Os mecanismos deste processo de captura ou fixação podem ser químicos ou físico-químicos e vários agentes podem ser utilizados, tais como: cal; cimento; polímeros orgânicos; materiais termoplásticos; materiais absorventes; materiais cerâmicos, além do processo de vitrificação. Essa tecnologia vem se tornando uma importante alternativa de tratamento, pois cada vez mais, são restritas as normas para disposição de resíduos perigosos em aterros, prevendo desta forma, o melhoramento das características físicas e toxicológicas do resíduo e facilitando o seu gerenciamento de forma segura e eficaz (VISVANATHAN, 1996).

Segundo Willes (1997) é necessário comparar as análises do resíduo antes e depois do encapsulamento. As análises químicas são realizadas em massa bruta, em ensaios de lixiviação e extração química. Fisicamente são realizados ensaios de compactação, resistência e durabilidade.

Embora esta técnica seja amplamente utilizada há mais de 30 anos em países como Estados Unidos, Alemanha, França, Inglaterra e Japão, no Brasil, ainda é considerada recente sendo basicamente direcionada ao tratamento de resíduos industriais (GITIPOUR, 1997).

## **1.1 Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivos:

- Apresentar uma técnica de encapsulamento com a utilização de reagentes como cimento, a cal e argila, por meio de um processo mecânico.
- Monitorar a área contaminada por ensaios físico-químicos do solo, do percolado e do lençol freático, prevenindo a poluição do entorno e garantindo o seu controle.

## **1.2 Justificativas**

A técnica será desenvolvida visando melhorar as características físicas e de manuseio do resíduo, diminuindo assim a superfície de exposição e transferência do contaminante para o meio ambiente.

Devido ao grande volume, a incineração é economicamente inviável, sendo recomendada a disposição em aterro industrial. Por isso, a importância de desenvolver técnicas viáveis e de baixo custo para o tratamento desses resíduos, atendendo também as normas de segurança e estabilidade necessária para disposição em aterro.

Portanto, é importante que se tenha uma alternativa para a disposição de resíduos perigosos, pois poderá facilitar o seu gerenciamento de forma segura e eficaz.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Área Contaminada por Resíduos**

Uma área contaminada pode ser definida como um local ou terreno, cujo solo sofreu dano ambiental significativo que o impede de assumir suas funções naturais ou legalmente garantidas (CETESB, 1999). Entre o grande número de materiais identificados como contaminantes do solo e da água, encontram-se os compostos inorgânicos, os compostos orgânicos sintéticos, os materiais radioativos e as substâncias patogênicas (Fetter, 1999). As atividades industriais, principalmente as ligadas à produção e tratamento de produtos do petróleo (refinarias), produzem e utilizam uma grande quantidade de compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos aromáticos solúveis (benzeno) associados com combustíveis de petróleo e lubrificantes. Os metais alumínio, cádmio, chumbo, mercúrio, níquel, e o zinco são exemplos de contaminantes inorgânicos que podem estar ligados à indústria petroquímica, mineração e agricultura. A contaminação do subsolo por estas substâncias é causada, muitas vezes, por vazamentos de tanques subterrâneos de armazenamento, derramamentos acidentais durante o transporte e manipulação dos produtos, vazamentos no sistema de produção industrial, ou práticas antigas de destinação final de resíduos, que eram consideradas procedimentos padrão adotados pelas indústrias.

São diversos os problemas causados pela presença de áreas contaminadas, que vão desde a restrição de uso e ocupação, e conseqüente redução do valor imobiliário do local e seu entorno, até o comprometimento da saúde pública e ecossistemas locais (CETESB, 1999).

Aqüíferos utilizados para abastecimento público e domiciliar também são alvos potenciais de contaminação destas áreas. Nos últimos anos, o problema da contaminação da água subterrânea tornou-se objeto de grande preocupação, tendo em vista o crescente uso deste recurso natural como fonte de abastecimento da população. No Brasil, as águas subterrâneas são responsáveis por 60% do consumo de água potável, além de tratar-se de um recurso complementar mais barato na área servida pela rede pública de abastecimento, dispensando obras caras de captação, adução e tratamento (Informativo da ABAS, 2003). Ao longo dos anos, foram elaboradas políticas de proteção ambiental voltadas para a preservação deste recurso natural, onde órgãos ambientais como a CETESB e a FEPAM estão envolvidos, agindo como agentes fiscalizadores das atividades antropogênicas potencialmente contaminadoras do meio ambiente.

O diagnóstico de áreas contaminadas é uma ferramenta de apoio em análises de risco ambiental e na tomada de decisão quanto ao método de remediação a ser implementado no sítio. Nos trabalhos de avaliação é preciso entender a extensão dos problemas causados pela contaminação do subsolo, para projetar métodos efetivos de controle e remoção da poluição. Para isso, é necessário desenvolver um modelo conceitual a fim de compreender como os contaminantes comportam-se física e quimicamente no subsolo. A compreensão destes conceitos irá auxiliar no diagnóstico da área e na implementação do sistema de remediação.

## **2.2 Contaminação por Compostos Derivados de Petróleo**

O petróleo é separado em frações através de um processo de destilação, onde o ponto de ebulição do hidrocarboneto está relacionado ao seu número de átomos de carbono. A composição de cada fração é complexa e varia de acordo com as características do petróleo e da própria refinaria. Os compostos formados em cada etapa do fracionamento possuem aproximadamente o mesmo número de átomos de carbono e ponto de ebulição (Fetter, 1999). Alguns produtos provenientes deste processo são a gasolina, o querosene e o óleo de motor. Estes produtos, além de possuírem hidrocarbonetos em sua composição, contêm também elementos químicos como o nitrogênio, fósforo, enxofre e os metais (Faust & Montroy, 1996).

Os produtos que compõem a fração média do processo de refino (querosene) possuem em torno de 500 compostos, que tendem a ser mais densos, menos voláteis, menos solúveis em água e menos móveis do que as frações mais leves. Óleos e lubrificantes são hidrocarbonetos que compõem a fração mais pesada da destilação, são similares às frações médias em composição e relativamente mais viscosos e insolúveis na água subterrânea. Em número de átomos de carbono, estes compostos possuem mais de 14, e alguns podem ter mais de 30. Os hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (designados por BTEX) estão presentes em todas as frações do processo de destilação do petróleo, estando em maior quantidade nas frações mais leves (gasolina). Estes compostos são mais solúveis e tóxicos, e devido aos seus valores de volatilidade, solubilidade e biodegradabilidade relativamente altos, os compostos BTEX estão entre os primeiros compostos a serem esgotados a partir da fase livre da pluma de contaminação.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos formados pela combustão incompleta de material orgânico como a madeira, o carvão, a hulha e os derivados de petróleo. O benzopireno é um exemplo desta categoria de hidrocarboneto, e está presente

no óleo diesel ( $\cong 0,026$  mg/L) e óleos lubrificantes novos (entre 0,008 e 0,27 mg/kg) e usados (entre 5,2 – 35 mg/kg). Os HPA's são formados por três ou mais anéis de benzeno, e são classificados como semivoláteis, onde o aumento da cadeia carbônica está associado a uma menor mobilidade do hidrocarboneto no solo e na água subterrânea. Os HPA's são pouco solúveis e quando a cadeia carbônica é muito grande eles tendem a ficar retidos próximos da fonte de contaminação (Fetter, 1999).

### 2.3 Contaminação por Metais

Todos os solos contêm naturalmente traços de metal, cuja origem está relacionada ao material de origem e ao processo pedogênico. Dependendo das condições locais, as concentrações de metais no solo podem exceder valores limites estabelecidos por órgãos ambientais (McLean & Bledsoe, 1992).

A quantidade de metais na água subterrânea é controlada por processos físicos e químicos como a precipitação, a oxidação, a redução, a complexação e a adsorção pela matriz do solo. Estes processos podem ocorrer simultaneamente sendo, por vezes, difícil identificar o que exerce maior influência no transporte dos metais (Alloway & Ayres, 1993).

#### 2.3.1 COMPLEXAÇÃO

Os metais podem interagir com ligantes (ânions) presentes na água subterrânea para formar espécies químicas (complexos). Conforme McLean & Bledsoe (1992) um complexo é definido como uma unidade onde o íon metálico central está ligado a um determinado número de átomos ou moléculas, como por exemplo, o sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ). Alguns ligantes inorgânicos são os íons  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e compostos orgânicos de baixo peso molecular como os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. O húmus, geralmente presente na matéria orgânica contida no manto superficial do subsolo, pode formar complexos com os metais, que apresentam maior mobilidade no subsolo do que o íon metálico livre. A combinação de espécies metálicas com ligantes pode afetar consideravelmente a mobilidade do metal na água subterrânea com relação ao íon metal livre. Com a complexação, o composto contendo o metal pode apresentar carga elétrica negativa ou positiva, ou ser eletricamente neutro. O composto pode ser fortemente adsorvido pelos minerais do solo ou não. Por exemplo, o cádmio pode ligar-se com o ânion cloreto ( $Cl^-$ ) para



formar o composto  $\text{CdCl}_2$  e também pode formar as espécies eletricamente carregadas como o  $\text{CdCl}^+$  e o  $\text{CdCl}^{-3}$ .

De um modo geral, o decréscimo da carga positiva no complexo reduz a adsorção deste em superfícies com carga elétrica negativa (argilo-minerais).

### 2.3.2 PRECIPITAÇÃO

Os metais presentes na água subterrânea podem precipitar e com isso pode ser formada uma terceira fase no conjunto solo-fluido intersticial. A solubilidade dos sais metálicos é o parâmetro que controla o mecanismo de precipitação, e é função do pH da solução. Os complexos formados pelos íons metálicos podem precipitar caso as concentrações destes na solução sejam elevadas ou quando o pH da solução esteja dentro da faixa alcalina. Segundo McLean & Bledsoe (1992) as reações de precipitação podem ser um dos principais processos de remoção de metais da água subterrânea em locais contaminados por resíduos contendo grandes quantidades de metais.

### 2.3.3 OXIDAÇÃO/REDUÇÃO

Uma reação de oxidação-redução é o processo químico em que há transferência de elétrons entre espécies químicas, ou reações em que átomos modificam os respectivos números de oxidação. Neste processo, o agente oxidante é a espécie química que oxida outra espécie (recebe elétrons da espécie oxidada). Analogamente, o agente redutor é a espécie que reduz outra espécie (cedem elétrons da espécie reduzida). Em um sistema químico, a atividade dos elétrons (quantidade de elétrons no meio) comandará o tipo de reação redox que irá predominar no meio. Quando a atividade dos elétrons é relativamente alta (meio redutor) as espécies químicas (até mesmo a água) tendem a receberem elétrons, sofrendo redução. Quando a atividade dos elétrons é relativamente baixa (meio oxidante) as espécies químicas, incluindo a água, podem sofrer oxidação.

A predominância de reações de oxidação ou redução no meio pode ser avaliada através do parâmetro potencial elétrico (ou potencial redox - Eh). Quanto mais positivo for o valor do Eh, mais oxidante o meio é, e analogamente quanto mais negativo for o valor de Eh, o ambiente é mais redutor (Manahan, 2001).

As propriedades químicas de substâncias contaminantes podem mudar consideravelmente de acordo com o seu estado de oxidação. Por exemplo, sob condições

leves de acidez e alcalinidade, o Fe(III) é extremamente insolúvel e precipitará, formando óxido de ferro hidratado que possui grande capacidade de adsorção de íons metálicos. No caso do Fe(II), a sua solubilidade é alta e seus óxidos possuem baixa capacidade de adsorção de metais. Quando o Fe(III) sofre redução, não só o Fe(II) produzido passa para a fase líquida, como também qualquer contaminante que tenha sido adsorvido ao Fe(III). O Cr(VI) existe na água subterrânea na forma de cromato ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ), que são tóxicas e apresentam alta mobilidade. A forma reduzida Cr(III), sob condições ténue de acidez e alcalinidade, possui baixa solubilidade, é facilmente adsorvido e possui menor toxicidade do que a forma Cr(VI) (McLean & Bledsoe, 1992).

#### 2.3.4 ADSORÇÃO/TROCA IÔNICA

Conforme McLean & Bledsoe (1992) a adsorção é definida como a acumulação de íons na interface entre a fase sólida e a fase aquosa. A troca iônica é um tipo específico de adsorção em que ocorre a troca entre íons adsorvidos à superfície da matriz sólida e os íons presentes na solução intersticial. Este processo tem início quando a deficiência de carga no material adsorvente (argilo-minerais) pode ser neutralizada de maneira mais eficiente pelos íons em solução do que pelos íons já adsorvidos na superfície do mineral. As partículas sólidas geralmente envolvidas na troca iônica são as argilas, a matéria orgânica e os óxidos e hidróxidos metálicos (Fe, Mn, Al). A troca iônica também depende das propriedades do solo como o pH.

#### 2.3.5 METAIS PRESENTES NA NATUREZA E SEU COMPORTAMENTO

##### **Metal: Alumínio (Al)**

O alumínio ocorre na natureza principalmente como silicato de alumínio, silicato de alumínio com sódio, potássio, ferro, cálcio e magnésio, e também como oxi-hidróxido e hidróxido na bauxita. O principal estado de oxidação do alumínio é +3 sendo este o mais estável, e sua ocorrência nos solos variam de acordo com os materiais de origem. Em solos com pH entre 5 e 9, o alumínio apresenta baixa solubilidade. Quando o pH do solo é menor que 5 a solubilidade do alumínio aumenta e com isto o cátion de  $\text{Al}^{+3}$  competirá com os cátions de outros elementos pelos locais de troca catiônica nos argilo-minerais e na matéria orgânica (Mclean & Bledsoe, 1992).

**Metal: Cádmiu (Cd)**

O cádmio pode existir em forma solúvel na água subterrânea, ou em complexos insolúveis com ligantes inorgânicos ou orgânicos presentes solo. O cádmio pode ser adsorvido pelos argilo-minerais, carbonatos ou óxidos hidratados de ferro e magnésio, ou pode precipitar como carbonato de cádmio, hidróxido de cádmio ou fosfato de cádmio. Como todos os cátions metálicos, a química do cádmio depende do pH do meio. Em condições ácidas a solubilidade do Cd aumenta, e a sua adsorção nos argilo-minerais do solo, nos óxidos hidratados e na matéria orgânica é baixa. Para valores de pH maiores que 6,0, o cádmio é adsorvido pelo solo ou é precipitado, reduzindo conseqüentemente, as concentrações de cádmio livre na água subterrânea. O cádmio também pode formar complexos solúveis com ligantes inorgânicos e orgânicos que possuem maior mobilidade no subsolo. Por exemplo, o cádmio associado aos ânions cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) apresenta alta mobilidade na água subterrânea, uma vez que estes compostos possuem baixa capacidade de retenção nos minerais e são altamente solúveis na água subterrânea (McLean & Bledsoe, 1992).

**Metal: Chumbo (Pb)**

O chumbo ocorre em solução aquosa na valência +2 e em vários hidróxidos. Segundo Fetter (1999), o chumbo solúvel pode ser adsorvido pelos solos, afetando a sua mobilidade na água subterrânea. A adsorção de chumbo por óxidos de manganês é muito superior do que pelos óxidos de ferro. A mobilidade do chumbo é baixa em meios oxidantes, tornando-se imóvel em ambiente redutor. O chumbo forma carbonatos, sulfatos e fosfatos que são bastante insolúveis em água. A textura do solo, o pH, a matéria orgânica e a capacidade de troca catiônica dos argilo-minerais são fatores que afetam a mobilidade do chumbo em sub-superfície. A quantidade de chumbo que é adsorvida aumenta para valores de pH maiores que 6, e diminui para valores de pH menores que 6. O chumbo possui grande afinidade por ligantes orgânicos, e os complexos formados podem aumentar a disponibilidade do metal na água subterrânea (McLean & Bledsoe, 1992).

**Metal: Cromo (Cr)**

Embora existam muitos estados de oxidação do cromo na natureza, apenas a forma trivalente (+3) e hexavalente (+6) são consideradas de importância ambiental. MacLean & Bledsoe (1992) citam que estudos conduzidos por Stollenwerk & Grove (1985) mostraram que a adsorção do cromo hexavalente em um solo aluvionar é devido aos óxidos de ferro e hidróxidos que cobrem as partículas do solo. O Cr(VI) adsorvido, entretanto, é facilmente removido com a introdução de água subterrânea não contaminada. Conforme mencionado por

McLean & Bledsoe (1992), solos alcalinos aumentam a mobilidade do Cr(VI) na água subterrânea, e solos argilosos que contenham óxido de magnésio podem retardar a migração do cromo hexavalente na água subterrânea (Korte et al. 1976). O Cr(III) forma complexos com o ânion hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) presente na água, sendo eles o  $\text{Cr}(\text{OH})^{+2}$ , o  $\text{Cr}(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3^-$  e o  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ .

Estes hidróxidos de cromo podem precipitar em locais com pH entre 4,5 e 5,0. O cromo trivalente em solos com pH igual a 5,0 apresenta baixa mobilidade, sendo adsorvidos facilmente pelos argilo-minerais do solo. O cromo hexavalente também pode ser reduzido a forma trivalente sob condições neutras de pH e redox.

#### **Metal: Níquel (Ni)**

O níquel pode sofrer adsorção nas partículas de argila e geralmente apresenta solubilidade em água para valores altos de pH (Labunska et al., 2000). A retenção do níquel ocorre pelo mecanismo de adsorção nas argilas, nos óxidos de magnésio e ferro e na matéria orgânica, sendo removido da solução intersticial do solo. A complexação do níquel com ligantes orgânicos e inorgânicos poderá aumentar a sua mobilidade na água subterrânea (McLean & Bledsoe, 1992).

#### **Metal: Zinco (Zn)**

O zinco ocorre no meio ambiente principalmente no estado de oxidação +2 e é facilmente adsorvido pela argila, carbonatos ou óxidos hidratados. A precipitação não é o mecanismo principal de retenção do Zn devido à alta solubilidade dos compostos de zinco. A adsorção do zinco aumenta com o pH do solo. O zinco sofre hidrólise em meios onde o pH é maior do que 7,0, sendo adsorvido fortemente pelo solo. O zinco também pode formar complexos com ligantes orgânicos que irão afetar as reações de adsorção do metal no solo (McLean & Bledsoe, 1992).

## **2.4 Gestão dos Resíduos Sólidos Industriais Contaminados**

Frente à problemática dos resíduos, há necessidade da adoção de medidas para o controle dos resíduos sólidos, desde a geração até sua destinação final. Entende-se como “Gestão dos Resíduos Sólidos”, todas as normas e leis relacionadas a estes e como “Gerenciamento Integrado dos Resíduos Sólidos”, todas as operações que envolvem os resíduos, como coleta, transporte, tratamento, disposição final, entre outras. Segundo

ANDRADE (1997), o conceito “gerenciamento” surgiu na Escola de Administração, associado às noções de planejamento e controle.

Na área dos resíduos sólidos, este conceito adequou-se às medidas de prevenção e correção dos problemas, vislumbrando a preservação dos recursos naturais, a economia de insumos e energia e a minimização da poluição ambiental. Dentro deste contexto, a indústria de petróleo, em suas diversas atividades, apresenta um risco ambiental inerente, que precisa ser constantemente gerenciado.

Os óleos crus correspondem à fração líquida do petróleo, cuja composição é de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos sulfidrilados, oxigenados e nitrogenados, e alguns metais dissolvidos em água (MACEDO et al, 2003). De acordo com a origem do petróleo, a composição química e as propriedades físicas do óleo cru podem variar demasiadamente, e é devido a esses fatores (composição complexa e variabilidade na composição) que se encontram dificuldades para o tratamento de áreas contaminadas por tal substância (MACEDO et al., 2003).

O petróleo pode ser dividido em frações saturadas, aromáticas e polares (compostos com nitrogênio, enxofre e oxigênio). Adicionalmente, além da fração saturada, possuem frações insaturadas com ligações duplas e triplas entre os átomos de carbono (MAHAN, 1972).

As contaminações por hidrocarbonetos derivados de petróleo em solo têm sido alvo de inúmeras pesquisas e constitui um desafio para os profissionais que atuam na geotecnia, em função da complexidade dos fenômenos geoquímicos e bioquímicos que são catalisados a partir de sua inserção no subsolo (AZAMBUJA, 2000).

A suscetibilidade dos produtos de petróleo a biodegradação varia com o tipo e estrutura dos componentes (ENGLERT et al., 1993). Alcanos de cadeia ramificada, alcenos e cicloalcanos são atacados por uma limitada faixa de organismos. Compostos aromáticos são parcialmente oxidados por muitos, mas são assimilados por poucos organismos. Aromáticos polinucleares são menos tóxicos que aromáticos simples e são metabolizados por poucos organismos a baixas taxas de degradação. Cicloalcanos são bem tóxicos e a degradação inicial é geralmente acompanhada de cometabolismo. As classes mais resistentes são os poliaromáticos, substâncias alicíclicas (como os tripentacíclicos) e os alifáticos de cadeia muito longa (ATLAS, 1981).

A contaminação do solo com petróleo cru e seus derivados tem se tornando um problema mundial. O óleo cru é física, química e biologicamente prejudicial ao solo devido aos seus compostos tóxicos, presentes em concentração elevadas.

Um grupo particular de contaminantes ambientais que é crítico e preocupantes são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH). Os PAHs são poluentes que mais preocupam tratando-se de poluição ambiental. Esta preocupação origina-se do fato que os PAHs, são conhecidos como potentes cancerígenos. O benzo(a)pireno, o mais extensivamente PAH estudado, têm sido demonstrado que produz metabólitos cancerígenos quando agem nas enzimas do corpo. Outra preocupação crescente é a contaminação do solo por PAH, que segue para águas subterrâneas, cuja contaminação é associada a uma grande gama de locais contaminados por substâncias perigosas (HAIMANN, 1995).

## **2.5 Adequação dos Resíduos Contaminados**

Para que um resíduo tenha destino adequado, é necessário que ele seja classificado de acordo com as normas brasileiras. A NBR 10.004 – Classificação de resíduos (ABNT, 1987c) classifica os resíduos em três classes: classe I – perigosos; classe II – não-inertes; classe III – inertes.

Essa classificação baseia-se na presença de certas substâncias perigosas, relacionadas na norma, e em testes laboratoriais complementares, nos quais vários parâmetros químicos são analisados nos extratos lixiviados e solubilizados dos resíduos.

Apesar de a NBR 10.004 ser baseada em procedimentos americanos, relacionados no *Code of Federal Registry – Title 40 (CFR 40) – Protection of Environment (USA, 1994)*, a classificação dos resíduos sólidos em três classes é peculiar à norma brasileira, pois o CFR 40 orienta para a classificação dos resíduos apenas em perigosos e não-perigosos, sem mencionar o teste de solubilização dos resíduos, que é o principal responsável pela classificação dos resíduos não-inertes e inertes segundo a norma brasileira.

O processo produtivo, na grande maioria das vezes, tem como consequência a geração de resíduos que precisam de tratamento e destino adequados, uma vez que diversas substâncias bastante comuns nos resíduos industriais são tóxicas e algumas têm a capacidade de bioacumulação nos seres vivos, podendo entrar na cadeia alimentar e chegar até o homem.

A realidade vivida pelo setor industrial no Brasil é bastante peculiar. Apesar de o gerador ser o responsável pelo destino de seus resíduos, a escassez de informações e de

alternativas disponíveis para esse fim e a carência de pessoal especializado fazem com que algumas indústrias dispensem pouca ou nenhuma atenção a tal responsabilidade. Esse descaso muitas vezes é motivado pela deficiência na fiscalização e na crença de que o tratamento ou destino adequado dos resíduos acarretará altos custos para as empresas.

## **2.6 Tratamento e Disposição dos Resíduos Contaminados**

Com a evolução e o desenvolvimento dos processos industriais no Brasil surgiram também grandes problemas de ordem ambiental, principalmente com a questão da disposição inadequada de resíduos industriais.

Este fato ocasionou o surgimento de várias áreas contaminadas, resultando em degradações ambientais acentuadas, destacando a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

Os resíduos industriais, principalmente os gerados nas indústrias petroquímicas, constituem-se em um dos graves problemas sócio-ambientais do país, e são apontados como um dos desafios para as áreas responsáveis pelas pesquisas em planejamento e operação do sistema de destino final de resíduos sólidos (Pires et al, 2003). Em função deste panorama, crescem as iniciativas de programas de preservação e gerenciamento ambiental, como também estudos para o controle e remediação de áreas contaminadas, além de estudos tecnológicos capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos resíduos industriais.

Azambuja et al (2002) relatam que existem inúmeros processos de controle e remediação de solos contaminados, dentre estes processos a maioria das soluções passa pela remoção do solo contaminado, confinando o material em aterros de resíduos sólidos ou dispendo em *landfarmings*. Entre os métodos de retenção ou imobilização de materiais contaminados pode-se citar o processo de encapsulamento de contaminantes, este método é utilizado para transformar materiais sólidos ou líquidos potencialmente poluentes em materiais sólidos menos poluentes ou não poluentes.

Oliveira et al (2003) destaca que a tecnologia de encapsulamento é considerada uma forma segura de tratamento para uma variedade de contaminantes, incluindo os resíduos oriundos do petróleo. O autor destaca que esta técnica é amplamente utilizada há mais de 30 anos em países como os Estados Unidos, Alemanha, França, Inglaterra e Japão.

No Brasil, tem-se constatado em diversas pesquisas que a técnica de encapsulamento tem sido explorada com o objetivo de desenvolver a tecnologia, facilitando o entendimento da

mesma. Estudos realizados por Lange et al (1998) no final dos anos 90 chamavam a atenção para que a tecnologia de encapsulamento fosse melhorada e aplicada a diferentes fontes residuais.

Segundo Wiles (1987) a técnica de encapsulamento de contaminantes tem por objetivo produzir um estrado solidificado, diminuindo a área superficial e limitando a solubilidade e a transferência do contaminante quando exposto a um fluido lixiviante. O encapsulamento se dá por micro e macroencapsulamento, sendo que o primeiro é definido como um aglomerado de partículas já microencapsuladas, e o segundo como sendo o envolvimento das partículas unitárias do contaminante.

Segundo a Federal Remediation Technologies Roundtable (2006), a técnica de encapsulamento destaca como principal vantagem a transformação de um solo contaminado num novo material com elevada resistência, o que possibilita seu emprego em obras de engenharia como base e sub-base de pavimentos rodoviários. A técnica apresenta também outras vantagens, tais como: (i) aplicável a uma grande variedade de contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais pesados, sendo que os dois podem ser tratados em uma só etapa; (ii) baixo custo devido ao uso de uma grande variabilidade de agentes estabilizadores e relativamente baixo custo de aditivos e reagentes; (iii) aplicável a diferentes tipos de solo; (iv) usa equipamentos facilmente disponíveis e simples; (v) altas taxas de sucesso se comparado com outras tecnologias.

Segundo a USACE (1995), os processos utilizados na técnica de encapsulamento podem ser *in-situ*, ou com retirada do material contaminado sendo o mesmo escavado e tratado em uma unidade de mistura (*ex-situ*). O processo *ex-situ* envolve os seguintes passos: (i) escavação do solo, (ii) mistura do reagente com o solo, (iii) cura do solo, (iv) aterro ou reaterro do solo tratado.

Já o processo *in-situ* envolve a injeção e/ou a mistura de agentes estabilizantes no subsolo para imobilizar os contaminantes, precavendo sua lixiviação no lençol freático. Os agentes freqüentemente empregados para o encapsulamento são o cimento Portland e a cal. Em termos físicos, o cimento apresenta uma resposta em um intervalo de tempo bem menor que o da cal, visto que a sua cura se dá em menos tempo. Quimicamente, ambos agem de forma a alcalinizar o ambiente, elevando o pH do composto, diminuindo a solubilidade dos contaminantes, uma vez que se sabe que a solubilidade dos mesmos é dependente do pH (Heineck et al, 2007).



Fisicamente, ocorre a cimentação das partículas, causando uma diminuição da mobilidade do contaminante no interior do solo. Desta forma, esta redução pode ser acentuada pela alcalinização do ambiente e também pelo efeito da cimentação das partículas. Para a *U.S. Army Corps of Enginners* (USACE, 1995), após a aplicação da técnica de encapsulamento alguns ensaios tornam-se necessários para a análise da efetividade do método, os quais consistem em análises químicas e físicas do composto tratado. As análises químicas são realizadas com base em ensaios de lixiviação e extração química.

Fisicamente, são realizadas análises de compactação, resistência à compressão simples, permeabilidade, durabilidade, entre outros. De acordo com Li et al (2001), a técnica de encapsulamento é extensamente usada porque pode oferecer garantia de estabilização química de muitos contaminantes e produzir uma forma mecanicamente estável do resíduo. Conforme LaGrega et al (2001), o uso dos ensaios de resistência à compressão simples para avaliar a eficácia da técnica de encapsulamento é aplicado e difundido como padrão internacional. Os Autores destacam que a resistência à compressão simples, medida em poucos dias, não pode confiantemente predizer o comportamento a longo prazo de amostras encapsuladas, portanto que a resistência é dependente, e deve considerar a durabilidade do composto encapsulado.

Schwarz et al (2006) verificou a influência da adição de gasolina no comportamento de um solo arenoso cimentado e não cimentado através de ensaios de resistência à compressão simples. Concluiu que a resistência é dependente da água, relação do cimento, porcentagem de contaminante e duração do tempo de cura. O autor cita que a saturação do solo tem grande influência nos valores de resistência. A baixos níveis, muitos compostos orgânicos podem ser estabilizados, mas alguns compostos podem interferir no processo de encapsulamento. O autor explica que os contaminantes a base de óleos e graxas podem simplesmente cobrir os grãos de cimento, evitando a reação entre a água e o cimento. Alguns contaminantes orgânicos podem ser absorvidos pela superfície de cimento e retardar severamente a hidratação do mesmo. Outros contaminantes orgânicos são agentes floculantes, os quais destroem a dispersão dos grãos de cimento, o que é vital para a formação de uma estrutura cimentada.

Para Klich et al (1999) a técnica de encapsulamento, utilizando materiais cimentícios, é vulnerável as mesmas degradações físicas e químicas presentes no concreto. A composição química e mineralógica, bem como o agente cimentante e o tipo de contaminante são fatores dos quais depende a durabilidade do método de encapsulamento. Segundo Marcon (1977), os

principais fatores que afetam a integridade estrutural de solos estabilizados são as condições ambientais (variações de temperatura e umidade) e as solicitações impostas, que debilitam o mesmo.

## **2.7 Monitoramento do Lençol Freático**

Nos aterros para resíduos sólidos urbanos, o monitoramento da água do subsolo pode ser feito nas camadas não saturadas e no lençol freático, e neste caso ocorre à diluição dos contaminantes. No lençol freático são comumente instalados os poços de monitoramento, cuja estrutura, no Brasil, deve seguir os padrões normativos da NBR 13895. Outros dispositivos como os piezômetros, têm sido empregados com a mesma finalidade. Contudo, a instalação de tais dispositivos sem um estudo preliminar minucioso, acerca das características hidrogeológicas da área de disposição e adjacências, pode levar as conclusões errôneas quanto à qualidade das águas do lençol freático, caso estes não interceptem o fluxo preferencial de contaminantes. Isto significa que o simples conhecimento da superfície potenciométrica, não é suficiente para definir a localização de poços de monitoramento. Com a evolução de técnicas geofísicas para investigação geoambiental, verifica-se que tais ferramentas têm-se tornado essenciais no estudo preliminar não somente de áreas contaminadas como aquelas destinadas à disposição de resíduos.

Por outro lado, sabe-se que em áreas que receberam resíduos, a geofísica não permite a identificação efetiva do contaminante e se de fato representa uma contaminação em potencial. Para tanto, necessitam-se investigações invasivas, que permitam amostragens de solo e água.

## **2.8 Líquidos Percolados, Lixiviados ou Chorume**

Os resíduos sólidos se decompõem dando origem aos líquidos percolados, que constituem um problema sério relativo à degradação ambiental. Segundo Ehrig (1992), o lixiviado, percolado ou chorume pode ser caracterizado como a parte líquida da massa de resíduos, que percola através desta, carreando materiais dissolvidos ou suspensos, que constituirão cargas poluidoras ao meio ambiente. Na maioria dos aterros sanitários, o chorume é composto pelo líquido que entra na massa de resíduos, proveniente de fontes externas, tais como: sistema de drenagem superficial, chuvas, lençóis freáticos, nascentes e além daqueles resultantes da decomposição dos resíduos sólidos.

A sua formação se dá pela digestão da matéria orgânica, por ação de enzimas produzidas por bactérias. A função dessas enzimas é solubilizar a matéria orgânica para que a

mesma possa ser assimilada pelas células bacterianas. Segundo Oliveira & Pasqual (2000), os resíduos sólidos inicialmente agem como uma esponja, absorvendo água até que o material atinja um teor de umidade conhecido como capacidade de retenção. Qualquer acréscimo de água resulta na percolação de igual quantidade da massa, carreando substâncias solúveis e nocivas presentes na massa de resíduos.

Entretanto, Oliveira & Pasqual (2000), comenta que, devido à heterogeneidade da massa de resíduos, poderá ocorrer percolação de chorume antes que a capacidade de retenção seja atingida, pois alguns dos canais da massa de resíduos podem não absorver no instante a água. Segundo o autor a absorção do lixiviado é variável e depende das características do subsolo. Oliveira & Pasqual (2000) ressaltam que o acréscimo do nível de água no local do aterro gera dois efeitos indesejáveis: primeiro, considerando a Lei de Darcy, o aumento da pressão do percolado irá aumentar a taxa de vazamento do líquido percolado no local, gravando o risco de possível contaminação da água subterrânea; segundo, em tais circunstâncias, o nível de água contaminada pode alcançar o topo da escavação, com a conseqüente dispersão lateral e possível ameaça às fontes da superfície.

Schneider et al (2000), advertem que os mananciais de água, passíveis de recebimento do chorume apresentam modificação de coloração, depreciação de oxigênio dissolvido e contagem de patogênicos, levando a geração de impactos ao meio aquático com quebra do ciclo vital das espécies.

Conforme Pessin et al (2003), os lixiviados podem conter substâncias extraídas dos resíduos, assim como substâncias produzidas por reações químicas e pela ação biológica no interior do aterro. A composição dos lixiviados de aterros de resíduos urbanos varia amplamente à medida que o processo de degradação biológica evolui. A variabilidade na composição dos lixiviados pode ser observada nos resultados do estudo desenvolvido por Pessin et al (2003), onde são apresentados diversos parâmetros de monitoramento para dois tipos de células piloto.

Os lixiviados de aterros jovens, nos quais predominam a fase ácida do processo de estabilização dos resíduos, apresentam elevadas concentrações de sólidos dissolvidos e matéria orgânica, além de traços de substâncias perigosas provenientes de alguns componentes dos resíduos urbanos (Pessin et al, 2003).

É no contexto da fase inicial da operação de aterros o período crítico quanto a emissões de poluentes, caso os sistemas de drenagem de águas pluviais e de contenção de

lixiviados não estejam concluídos, ou seja, ineficientes. À medida que o processo de degradação biológica evolui, as concentrações de matéria orgânica, sólidos dissolvidos e outros componentes diminuem significativamente.

De acordo com Ehrig (1992), nos processos bioquímicos de digestão da matéria orgânica que está presente nos resíduos, é o grau de concentração de poluentes que possui maior importância para os volumes de percolado produzidos, conseqüentemente apresentando-se como a principal carga poluidora.

Adicionalmente, a razão DBO/DQO reflete o grau de degradação dos lixiviados no aterro sanitário, aterro ou aterro controlado. Os processos de reações bioquímicas da fermentação ácida (fase aeróbia) são caracterizados por valores superiores a 0,4 da razão entre DBO e DQO, indicando que uma grande parte da carga orgânica pode decompor-se bioquimicamente de forma facilitada. Na fase da fermentação metanogênica (fase anaeróbia), ao contrário, se alcançam valores inferiores a 0,1 para a razão entre DBO e DQO, que indica que as substâncias orgânicas possuem dificuldades para continuar sua degradação.

Estudos de Fleck et al (2000), demonstraram que uma relação  $DBO/DQO > 0,4$  para os líquidos percolados é indicativa de predominância da fase ácida, enquanto que a mesma relação assumindo valor igual ou inferior a 0,4 indica predominância da fase metanogênica. Com isso, uma baixa relação DBO/DQO indica que o tratamento biológico será ineficiente para remoções adicionais de matéria orgânica, devendo ser adotado tratamento aeróbio ou físicoquímico.

Kjeldsen et al (2002) verificaram que a composição do percolado é dependente do estágio de degradação dos resíduos. Na fase ácida, a concentração é alta devido ao aumento da matéria orgânica e ocorre formação da amônia. Na fase metanogênica, o conteúdo significativo dissolvido da matéria orgânica decresce e a composição da matéria orgânica modifica-se, indicado por baixas relações DBO/DQO próximas de 0,1. Contudo, algumas observações são importantes, como a influência climática, onde em países de clima temperado a velocidade de reação para a degradação e remoção da matéria orgânica e inorgânica do percolado é menor.

Para a realidade brasileira, onde o clima é tropical, esta mesma velocidade de reação é maior, possuindo o país um sistema natural de tratamento de lixiviados quando submetidos à irradiação solar em lagoas de estabilização, como acontece em muitos casos.

Conforme Ehrig (1992) e Lechner (1994), o volume de lixiviados produzido em aterros sanitários, controlados ou lixões depende dos seguintes fatores:

- Precipitação na área do aterro: será a lâmina de água, precipitada nesta área, que determinará os volumes de lixiviados potenciais de contaminação;
- Escoamento superficial: a operação ideal consistiria na condução através de drenagens para pontos mais baixos e para fora da área de resíduos;
- Infiltração subterrânea: no caso de aterros sanitários tecnicamente bem concebidos, não deverá existir infiltração subterrânea;
- Umidade natural da massa de resíduos: quanto maior a umidade, maior será o grau de geração de lixiviados;
- Grau de compactação dos resíduos: resíduos que sofrem compactação periódica por trator de esteira em um aterro controlado, por exemplo, liberam maior quantidade de percolato do que aqueles dispostos soltos nos aterros ou lixões;
- Capacidade de retenção de umidade no solo: o solo que apresenta grande capacidade de reter umidade propicia a saturação da zona permeável com maior rapidez, por conseqüência, o escoamento na superfície do mesmo será em maior intensidade e infiltração nula, já que foi atingida a capacidade de campo.

Segundo Fiúza (2000), a qualidade da operação de um aterro interfere na quantidade de chorume produzido. O cuidado operacional com o recobrimento adequado pode, decididamente, diminuir a quantidade de chorume a ser gerado, mesmo nas condições de chuvas intensas.

## **2.9 Remediação de Solos Contaminados**

Atualmente, os processos produtivos industriais são muito diversificados, capazes de originar uma variedade de subprodutos e resíduos. Esses, normalmente, não retornam aos processos produtivos como forma de recuperar matéria e energia, mas sim são lançados ao meio ambiente de maneira desordenada interferindo nos sistemas naturais. Neste cenário, a preocupação com a qualidade do solo tem sido cada vez maior, pois o que ocorrer com o solo repercutirá com as águas subterrâneas e superficiais. Desta forma, a migração dos poluentes através do solo, constitui uma ameaça para a qualidade dos recursos hídricos utilizados em abastecimento público, industrial, agrícola, comercial, lazer e serviços. Um outro problema é a contaminação do solo por substâncias voláteis que comprometem também a qualidade do ar atmosférico.

A disposição inadequada de resíduos oleosos da indústria de petróleo vem causando a contaminação destes solos, dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos e, eventualmente, dependendo da volatilidade dos compostos orgânicos presente nos resíduos, a contaminação do ar (TRINDADE, 2002). Atualmente, esforços estão sendo envidados no desenvolvimento de novas alternativas de remediação desses meios contaminados por petróleo.

As indústrias químicas são as que mais colaboram para o cenário da poluição ambiental e a indústria petroquímica vem ganhando grande destaque. Os acidentes ambientais relacionados à indústria petroquímica são observados em todas as etapas de seu processo produtivo (exploração, transporte e armazenamento) e, por este fato, vem causando grande preocupação aos órgãos de proteção ambiental, já que o petróleo e seus derivados são considerados altamente tóxicos, sendo permitidos em baixíssimas concentrações no solo (CETESB, 2001).

Para que se realize a recuperação de um solo, contaminado, é necessário que se tenha um perfeito entendimento das propriedades do mesmo, bem como dos fatores de deterioração. Muitos dos tratamentos aplicados são tão drásticos que acabam por sua vez alterando as propriedades biológicas, físicas e físico-químicas do solo, o que ocorre em função do longo tempo de permanência da contaminação. Na seleção de uma ou mais alternativas de remediação deve-se considerar o tamanho, o local e o histórico da área, as características do solo (estrutura, textura, pH, etc.), o tipo e estados físico e químicos dos contaminantes, o grau de poluição (distribuição e concentração do contaminante), o uso final desejado para a área e os recursos técnicos e financeiros disponíveis e as questões ambientais, sociais, legais e geográficas (CARNEIRO et al., 2003).

Os métodos de tratamento mais utilizados na indústria de petróleo são normalmente divididos em métodos físicos, químicos e biológicos (KHAN et al., 2004). Os tratamentos físicos envolvem a separação das fases do solo e contaminante. Já os tratamentos químicos se baseiam nas diferenças das propriedades químicas dos diversos componentes dos contaminantes e envolvem, geralmente, uma ou mais das seguintes reações químicas: neutralização, fotólise e/ou oxi-redução. As principais operações e/ou processos físicos e químicos utilizados em todo mundo para tratamento de resíduos sólidos são encapsulamento (estocagem), extração por solvente, neutralização, oxidação, vitrificação e incineração.

O tratamento biológico, ao contrário dos processos físicos e químicos, é considerado um método seguro, eficiente e de menor custo a ser aplicado na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos. Este tratamento é baseado na capacidade microbiana

de degradar esses compostos, denominado biodegradação, que quando aplicado como uma tecnologia de remediação ambiental, é chamado de biorremediação (TRINDADE,2002; D'ANNIBALE et al., 2006).

### 2.9.1 BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação é uma tecnologia ecologicamente aceitável para a remediação de solos contaminados, a qual utiliza o estímulo da atividade microbiana para degradar compostos orgânicos, em especial hidrocarbonetos de petróleo, resultando na transformação em metabólitos ou mineralização dos contaminantes (MOLINABARAHONA et al., 2004; NAKAGAWA e ANDRÉA, 2006).

A biorremediação tem sido definida de muitas formas. A Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) apresenta uma definição genérica sobre a prática da biorremediação: Biorremediação é o processo de tratamento que utiliza a ocorrência natural de microrganismos para degradar substâncias toxicamente perigosas transformando-as em substâncias menos ou não tóxicas. O Escritório de Estudos Geológicos do Departamento do Interior do Governo Americano (USGS), por sua vez, adota a definição do *American Heritage Dictionary of the American Language* que define biorremediação como: O uso de agentes biológicos tais como bactérias e plantas, para remover ou neutralizar contaminantes, como poluentes do solo e da água.

No tratamento biológico de solos contaminados por petróleo, os microrganismos, sendo as bactérias as mais estudadas, utilizam os hidrocarbonetos, principais constituintes do contaminante, como fonte de carbono e energia alternativa para formação de biomassa. Esse metabolismo envolve a transformação dos hidrocarbonetos em unidades menores e, posteriormente, a incorporação como material celular (biotransformação) ou conversão a gás carbônico (mineralização), resultando na redução da concentração de hidrocarbonetos de petróleo.

As tecnologias de biorremediação de solos podem ser aplicadas in situ, isto é, no próprio local onde ocorreu a contaminação (impacto), não havendo necessidade da remoção dos solos contaminados (ALEXANDER, 1999). Este processo pode ocorrer de forma engenheirada ou intrínseca, tendo esta última reduzida interferência da ciência já que a biorremediação se vale dos microrganismos existentes no local para a biodegradação. Há casos em que a biorremediação é possível, porém é necessária uma série muito maior de providências do que o simples auxílio ao meio ambiente natural. Nesses casos, é comum a

aplicação de técnicas de engenharia como construções de dutos para oxigenação, recolhimento/tratamento de gases, modificações topográficas do local, adição de microrganismos exógenos, implantação de biorreatores, aplicação de nutrientes, entre outras. As técnicas que exigem grandes quantidades de recursos tecnológicos são conhecidas como biorremediação engenheirada, podendo também ser realizadas *in situ*, o que inicialmente é sempre recomendável por questões econômicas e de menor agressão ao meio ambiente (ALEXANDER, 1999; TRINDADE, 2002).

Casos existem, entretanto, cuja remoção do material contaminado de sua origem para um local adequado, com um tratamento posterior, é exigida para evitar riscos de alastramento da área contaminada, como contaminação de cursos de água ou lençóis freáticos. Neste caso as tecnologias aplicadas são denominadas *ex situ* (ALEXANDER, 1999).

O sucesso da biorremediação quer seja *in situ* ou *ex situ*, está diretamente ligado a uma compreensão abrangente das condições locais e a uma avaliação cuidadosa da aplicabilidade de uma determinada tecnologia.

As tecnologias de biorremediação *in-situ* (*bioventing*, *biosparging* e fitorremediação) possuem um baixo custo relativo quando comparadas às tecnologias *ex-situ* (*landfarming*, biopilhas e biorreatores), entretanto há uma grande dificuldade de aplicá-las na recuperação de solos impactados por petróleo e/ou derivados quando estes apresentam características argilosas. O sistema de biopilhas ou biocélulas é uma tecnologia *ex situ* de biorremediação, que envolve o empilhamento de solos contaminados. O objetivo do processo é simular a atividade microbiana aeróbia acelerando a degradação do poluente pela aeração, adição de nutrientes e correção de umidade (KHAN et al. 2004; LI et al., 2004; MORAIS, 2005). A utilização dessa tecnologia, quando comparada às tecnologias *in situ*, apresenta a vantagem da facilidade de manipulação dos fatores ambientais que influenciam a biodegradação do contaminante tais como pH, temperatura, concentração de nutrientes, umidade e aeração (MORAIS, 2005; MOLINA-BARAHONA et al. 2004). Além disso, a área de disposição das pilhas é freqüentemente coberta com uma manta impermeável para reduzir a lixiviação do contaminante para o solo não contaminado evitando conseqüente contaminação das águas subterrâneas.

Segundo Jorgensen et al. (2000), as biopilhas têm muito sucesso na remediação de locais contaminados por compostos orgânicos, em especial, na degradação de hidrocarbonetos de petróleo. Li et al. (2002) estudaram a remediação de solo poluído por hidrocarbonetos de petróleo através de biopilhas que receberam excremento de frango para suplementação de



nutrientes e palha de arroz como material que melhoram as características do solo quanto à aeração. Durante 53 dias de operação, 38% a 57% do total do óleo presente no solo foi biodegradado. Esses autores concluíram que o sistema de biopilhas apresentou-se como uma tecnologia eficiente de biorremediação de baixo custo.

Algumas técnicas de biorremediação podem ser utilizadas em todas as tecnologias, visando à otimização do processo de degradação dos poluentes pelos microrganismos. Dentre estas se destacam o bioestímulo, o bioaumento e a adição de materiais estruturantes. O bioaumento consiste na re-inoculação do solo com microrganismos autóctonos diretamente isolados do mesmo solo, aumentando a atividade biológica específica e, conseqüentemente, a taxa de remediação do solo. Já o bioestímulo consiste no aumento da atividade da população microbiana autóctona pela adição de nutrientes e/ou aceptores finais de elétrons, tais como o oxigênio (processo aeróbio envolve a oxidação de substratos pelas enzimas oxigenases) ou nitrato (TRINDADE, 2002).

A adição de materiais estruturantes aos solos torna as características físicas, do mesmo, mais propícias a biorremediação. Solos com uma baixa permeabilidade, por exemplo, são difíceis de aerar, e freqüentemente formam aglomerados, tornando difícil a distribuição de umidade, ar, adição de nutrientes (bioestímulo) e de microrganismos (bioaumento). Desta forma, materiais de baixa densidade (agentes estruturantes) são adicionados ao solo para reduzir a sua densidade *bulk*, aumentar a porosidade e possibilitar maior difusão de oxigênio. Alguns trabalhos encontrados na literatura reportam o aumento da degradação de compostos orgânico sem sistemas de compostagem ou de *landfarming*, utilizando agentes estruturantes, como cavacos de madeira, palha, feno de grama, diferentes tipos de resíduos agroindustriais, além de materiais inorgânicos como a vermiculita (RHYKERD et al., 1999; MOLINA-BARAHONA et al., 2004).

Os materiais estruturantes devem possuir características tais como: baixo custo, não competitividade com o contaminante como fonte de carbono (reduzida biodegradação) e disponibilidade próxima à área do seu reaproveitamento.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Amostragem

A coleta do material para realização dos ensaios foi realizada conforme orientações descritas na ABNT NBR 10004-2004. O solo todo foi homogeneizado e realizado o quarteamo do mesmo com o objetivo de obter uma amostra representativa, conforme a figura 1. A amostra, quarteadada, foi subdividida em 12 partes iguais e colocadas em potes de PEAD recebendo identificação conforme demonstrada na figura 2.



Figura 1- Amostra do solo



Figura 2- Identificação das amostras

#### 3.2 Ensaio de Caracterização do Solo

Com o intuito de conhecer a amostra em estudo, realizaram-se ensaios preliminares para caracterização da mesma e determinar o seu tratamento. Estes ensaios foram repetidos durante o período de 12 meses.

### 3.2.1 pH

O princípio básico da medida do pH é a determinação da atividade dos íons hidrogênio pelo potenciômetro usando o eletrodo padrão de hidrogênio e o eletrodo de referência (ou eletrodo combinado). Temperaturas causam erro na medida de pH.

Deve ser controlado com o sensor para compensação automática. Materiais particulados ou materiais oleosos podem aderir ao eletrodo causando erro na indicação de pH.

Após homogeneizar o solo, pesou-se 50g da amostra e adicionou 50 mL de água desmineralizada; Agitou-se a solução com o auxílio de um bastão de vidro e mergulhou o eletrodo e o sensor de temperatura na amostra. Aguardou-se a estabilização da leitura e o resultado no display, indicando o valor de pH (Figura 3).

O aparelho foi previamente aferido com soluções tampão pH 4, pH 7 e pH 10.



Figura 3- Leitura do pH na amostra de solo

### 3.2.2 ÓLEOS E GRAXAS TOTAIS

Na determinação de óleos e graxas não se mede uma quantidade absoluta de uma substância específica, mas determinam-se quantitativamente as substâncias solúveis no solvente empregado. Quer dizer que são considerados graxos os ácidos graxos, gorduras animais, sabões, graxas, ceras, óleos vegetais e qualquer outro tipo de substância que o solvente consiga extrair de uma amostra acidificada e, que não se volatilizam durante a evaporação. Isto equivale a dizer que os óleos e graxas são definidos pelo número e pelo

solvente empregados. A observação rigorosa dos detalhes de procedimento é fundamental para se obter resultados repetitivos.

Inicialmente determinou-se a Porcentagem de Sólidos da amostra em estudo. Para determinação de óleos e Graxas, pesou-se cerca de 10 g da amostra, com precisão de 0,0001g em Becker de 250 mL. Acidificou com 2 mL de HCL e homogeneizar com bastão de vidro. Adicionou Sulfato de Sódio Anidro até remoção do excesso de água. Transferiu-se a amostra para o cartucho com o auxílio de uma espátula e tampar com algodão e em seguida para o Soxhlet. Tarou-se o balão de fundo chato com as pérolas de vidro previamente seco em estufa por 1 hora e resfriado em dessecador por 1 hora. Adicionou 150 mL de Hexano P.A. no balão de destilação de fundo chato. Acoplou o balão no sistema de extração e ligou-se o equipamento. Após o primeiro refluxo, continuou-se a extração por aproximadamente 4 horas (Figura 4). Desligou-se a chapa aquecedora e aguardou-se o fim da ebulição, desconectando em seguida o soxhlet. Descartou o Hexano remanescente do Soxhlet e o cartucho. Reconnectou-se o soxhlet ao sistema, e ligou a chapa.



Figura 4- Extração do Hexano no Ensaio de Óleos e Graxas

Aguardou-se que o Hexano restante do balão passasse para o soxhlet deixando uma película do solvente no balão suficiente para não secar e, desligou a chapa aquecedora. Desconectou-se o balão e esgotou o hexano do soxhlet para o descarte. Levou-se o balão para a estufa à temperatura de  $105 \pm 5$  °C por 1 hora e após resfriada a amostra, em dessecador por 1 hora, pesou-se em balança analítica, (Figura 5).

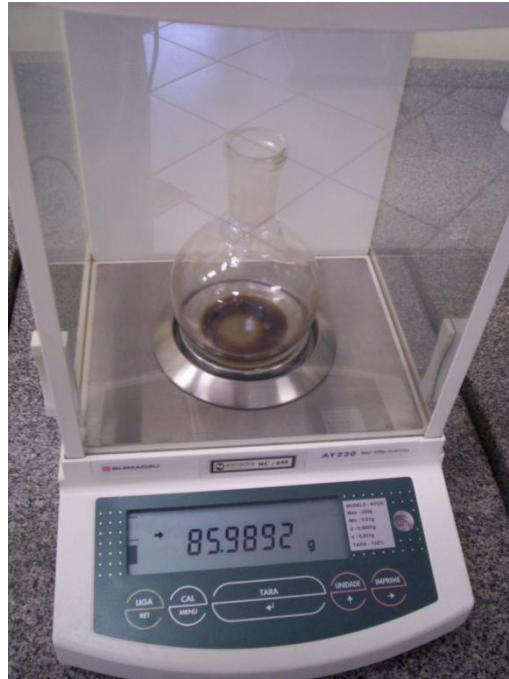


Figura 5- Peso final para cálculo de Óleos e Graxa

### 3.2.3 LÍQUIDOS LIVRES

Estabelece a metodologia para a verificação da presença de Líquidos Livres em Massa Bruta (Figura 6), que é definido como sendo qualquer material que escoe através do Filtro de Nylon 60 *mesh*. O ensaio consiste em pesar cerca de 100 g da amostra, transferir a amostra para o filtro. Acionar o marcador de tempo para 5 (cinco) minutos e verificar se qualquer porção da amostra é coletada na proveta graduada, nesse período, o material deve ser considerado com a presença de líquidos livres.



Figura 6- Ensaio de Líquidos Livres

### 3.2.4 DENSIDADE

Este parâmetro permite determinar a massa do solo correspondente a um determinado volume ocupado. Neste ensaio foi necessário o uso de um becker de 250 mL, tarado, o qual foi adicionado um volume de solo até 100 mL e em seguida verificado seu peso (figura 7). Neste procedimento é a amostra não deve ser compactada no becker. Somente ajustar a amostra no nível de marcação.

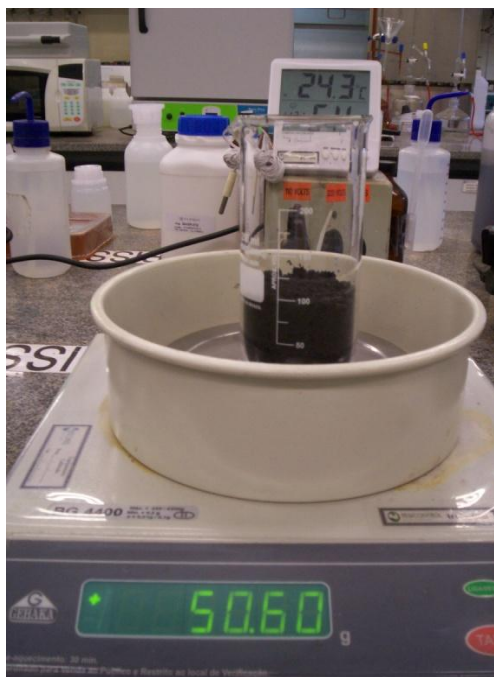


Figura 7- Método para cálculo da Densidade do solo

### 3.2.5 ENSAIO DE METAIS – LIXIVIAÇÃO

É um processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator/lixiviador (Figura 8). A amostra sofre concentração em meio ácido, (conforme demonstrado na Figura 9). E durante este processo a amostra é aberta liberando no meio ácido os metais a serem analisados (Figura 10), usando o equipamento de absorção atômica (figura 11).

Amostras com materiais em suspensão podem causar danos ao equipamento e interferência na leitura. Para eliminar esta possibilidade a amostra deverá ser filtrada em papel filtro qualitativo.





Figura 8- Lixiviador



Figura 9- Concentração ácida da amostra

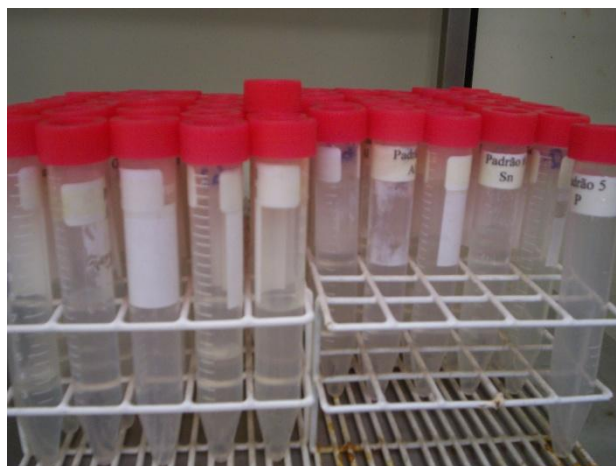


Figura 10- Amostras prontas para análise



Figura 11- Equipamento de Absorção Atômica

### 3.2.6 EXTRATO DO SOLUBILIZADO

É um processo para determinação da capacidade de solubilização de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido. A amostra é Homogeneizada e em seguida determinada a porcentagem de sólidos. Diante da porcentagem de umidade da amostra, pesa-se a massa corrigida, do resíduo, para ter o equivalente da massa seca de 500 g em frasco de 3000 mL de polietileno. Adiciona-se 2000 mL de água desmineralizada e agita-se lentamente com auxílio de um bastão de vidro até que todo resíduo tenha tido contato com a água. Realiza a leitura do pH. Tapa-se o frasco e deixar em repouso por 7 dias, em temperatura ambiente. Filtra-se em papel qualitativo em funil de Büchner e recolher o filtrado.

Passa-se o filtrado através de membrana filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$ . (extrato solubilizado). Acondiciona-se, o resíduo, em frascos de acordo com o parâmetro a ser analisado, identificando-o como extrato solubilizado.

### 3.3 Tratamento

Os processos utilizados na técnica do encapsulamento podem ser realizados no local da contaminação, ou após a retirada do material contaminado por meio de escavação e tratado em uma unidade de mistura. Este processo envolve os seguintes passos:



1. Escavação do solo e mistura do reagente com o solo, sendo que os reagentes dosados seguem a seguinte ordem:

- Cimento: 10% do total de cada batelada e mais 5% para o valor óleos e graxas (OG) maior que 8% (previamente analisado). Misturar-se-á em “cuba” com rosca sem fim, por 30 minutos;
- Cal: 5% do total da batelada, misturar por mais 30 minutos;
- Argila: 40% do total da batelada, misturar por mais 30 minutos.

Para uma mistura eficiente, a quantidade do solo a ser tratado não deverá passar de 30 toneladas. Sendo que a porcentagem de reagentes equivale a quantidade do resíduo tratado.

2. Cura do solo: de 48 a 72 horas;

3. Disposição em Aterro ou reaterro do solo tratado.



Figura 12- Argila para tratamento da amostra



Figura 13- Cimento e Cal Virgem para tratamento da amostra



Figura 14- Tratamento do solo em laboratório com adição da Argila, Cimento e Cal Virgem

### 3.4 Tratamento *in situ*



Figura 15- Recebimento do Solo



Figura 16- Adição da Argila



Figura 17- Mistura do Solo e Argila na Cuba



Figura 18- Adição do Cimento e Cal Virgem



Figura 19- Homogeinização do Sistema



Figura 20- Transporte do Resíduo para Aterro

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo do trabalho, são apresentados os resultados dos ensaios realizados durante a fase experimental no qual foi possível perceber a eficiência da técnica de encapsulamento dos resíduos, pois o tratamento inadequado de resíduos tem contribuído para agravar o processo de degradação ambiental. Estes resultados, portanto, fornece informações gerais, úteis na compreensão do uso dos testes necessários como instrumento único na avaliação de um material encapsulado.

### 4.1 Ensaios Preliminares

Muitos estudos têm sido realizados na tentativa de desenvolver procedimentos ideais para o encapsulamento de resíduos sólidos perigosos. Analogamente, muitos testes também têm sido propostos, os quais estes por sua vez, estão relacionados com a necessidade e o objetivo de cada pesquisa.

Baseado, portanto, na diversidade de resíduos existentes e que podem ou não ser estabilizados ou encapsulados, a etapa inicial do projeto foi concentrada no conhecimento do resíduo sólido a ser trabalhado. Foram realizados ensaios iniciais da amostra a fim de que pudesse ser acompanhada a efetividade do tratamento recebido previamente.

O primeiro ensaio realizado foi o teor de óleos e graxas, seguindo então dos demais parâmetros necessários. Foram analisadas 3 (três) amostras com diferentes características e os resultados iniciais são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1- Ensaios de Óleos e graxas totais

Ensaio	unidade	AM-01	AM-02	AM-03	Especificação
Óleos e graxas totais	%	5,2	7,8	9,2	máx. 5%

**Nota:** Laudos fornecidos pelos fabricantes das mantas de PEAD (Polietileno de Alta Densidade) que impermeabilizam os aterros industriais controlados afirmam que: Não é recomendável a utilização da manta com substâncias que apresentem teor de óleos e graxas superior a 5%, pois é comprovado por testes que o mesmo apresenta uma afinidade química no qual danifica o PEAD, ocasionando sua ruptura e conseqüentemente os vazamentos.

Tabela 2- Análise completa do resíduo

<b>Ensaio</b>	<b>AM-01</b>	<b>AM-02</b>	<b>AM-03</b>	<b>Limite CETESB (2005)</b>
pH	2,80	1,98	1,20	6 ~ 9
Líquidos Livres	OK	OK	OK	----
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,05	1,16	1,30	----
Alumínio (mg/L)	3,425	3,575	3,612	0,2
Cádmio (mg/L)	0,075	0,092	1,021	0,005
Chumbo (mg/L)	0,891	0,981	1,056	0,01
Cromo (mg/L)	1,382	1,403	1,538	0,05
Níquel (mg/L)	1,512	1,585	1,612	0,02
Zinco (mg/L)	85,124	87,943	93,479	5,0

**Nota:** Esta tabela é referente aos padrões exigidos pela CETESB para solos sem qualquer contaminação, ou seja, em seu estado natural. Utilizamos esses parâmetros como referência para que no final do tratamento de adequação, os resultados sejam o mais próximo dos limites exigidos pelo órgão ambiental.

Para uma melhor avaliação dos resíduos estudados, optou-se inicialmente pela realização do ensaio de metais por lixiviação. Posteriormente, foram realizados ensaios comparativos usando a técnica de solubilização. Os resultados encontrados estão dispostos na tabela 3. Durante o período de estabilidade, os ensaios de metais, foram analisados por solubilização, pois os resíduos encapsulados dispostos em aterros estão sujeitos à períodos chuvosos, e o ensaio do solubilizado é a representação mais próxima desta condição.

Tabela 3- Análise de metais pelo processo de solubilização

Ensaio (elementos) (mg/L)	AM-01	AM-02	AM-03
Alumínio	2,892	2,981	3,045
Cádmio	0,068	0,085	0,982
Chumbo	0,072	0,089	0,093
Cromo	1,195	1,283	1,346
Níquel	1,401	1,437	1,462
Zinco	72,453	79,140	83,607

#### 4.2 Tratamento do Resíduo

Com os resultados preliminares dos resíduos, foi possível determinar uma proposta de encapsulamento, ou seja, elaborar um tratamento adequado de forma a garantir a eficiência da técnica proposta. A tabela 4 nos mostra a formulação ou o tratamento aos quais os resíduos foram submetidos.

Tabela 4- Tratamento para encapsulamento do resíduo

Componentes (% mássica)	AM-01	AM-02	AM-03
Cal	3	5	5
Cimento	7	15	25
Argila	10	50	70
Resíduo		100	

**Nota:** A adequação de óleos e graxas nos resíduos se baseia nos seguintes critérios:

- A quantidade mínima de reagentes deve ser de 20% de forma a garantir uma faixa de segurança, prevendo as piores condições do resíduo;
- Para amostras com resultados superiores a 6% de óleos e graxas, se faz necessário a utilização do cálculo abaixo:

**1º Etapa:**

Tratamento = ( % OG na amostra ) / 0,47

Onde: 0,47 representam o valor de OG para disposição, contando a margem de segurança de 30%.

**2º Etapa:**

% reagente total = ( Resultado do Tratamento x 10 ) – 100

Após tratamento das amostras e tempo de cura de 48 horas, foi realizada uma nova bateria de ensaios, de modo a verificar a eficiência no respectivo encapsulamento, tendo assim, como marco zero de ensaio para comparações com os resultados obtidos durante o período de 12 meses, período este considerado no teste (Tabela 5).

Tabela 5- Ensaio completo após encapsulamento do resíduo

<b>Ensaio</b>	<b>AM-01</b>	<b>AM-02</b>	<b>AM-03</b>
Óleos e Graxas	4,68	4,72	4,76
pH	6,67	6,89	7,21
Líquidos Livres	OK	OK	OK
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,501	1,594	1,603
Alumínio (mg/L)	0,782	0,921	0,949
Cádmio (mg/L)	0,003	0,004	0,004
Chumbo (mg/L)	0,001	0,002	0,002
Cromo (mg/L)	0,124	0,151	0,198
Níquel (mg/L)	0,380	0,433	0,526
Zinco (mg/L)	1,203	1,514	2,082

**4.3 Teste de Estabilidade**

Depois de realizado o encapsulamento do resíduo contaminado, foram separadas amostras para o acompanhamento mensal da eficiência do tratamento. Foram realizados

ensaios de pH, óleos e graxas e ensaios de metais (solubilizado). Os resultados estão dispostos em seus respectivos gráficos de acompanhamento.

#### 4.3.1 ENSAIOS DE pH

A medida do pH é uma indicativa de que o tratamento foi bem sucedido. Valores abaixo da concentração limite (5,00 ~ 9,00) são indícios que o tratamento não foi ideal.

Em todos os três solos analisados, os valores de pH se mantiveram estáveis durante o período de estabilidade, dentro da faixa limite, caracterizando assim uma eficiência na técnica aplicada. O gráfico 1 nos mostra este comportamento.

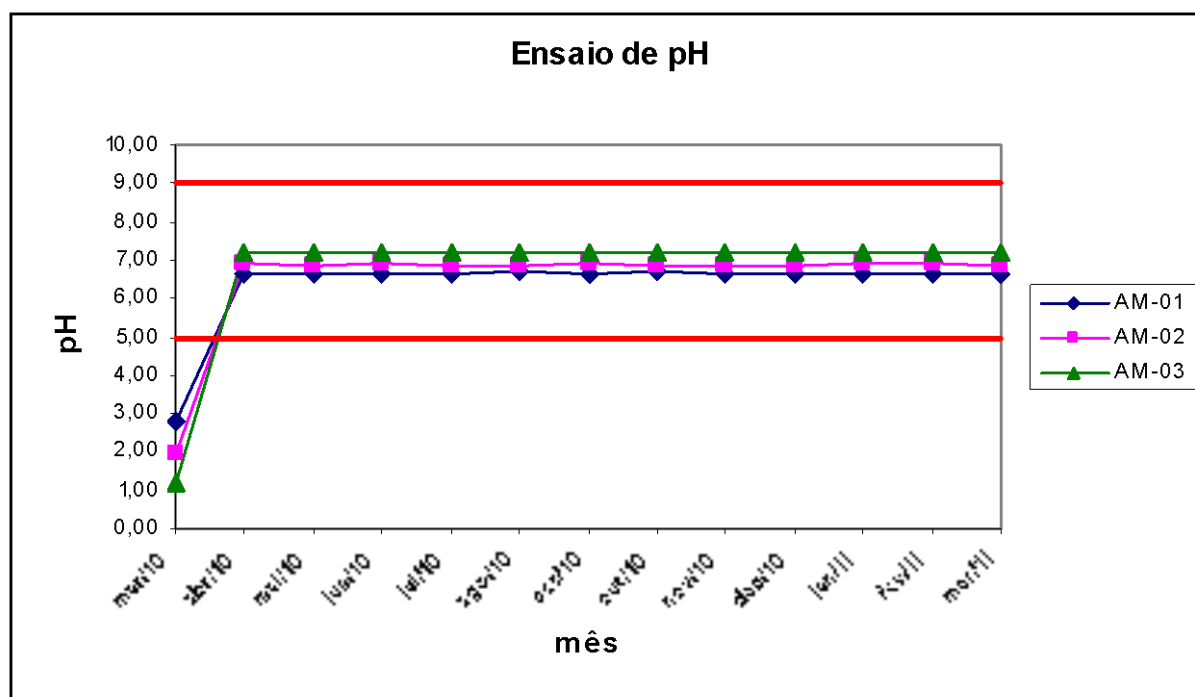


Gráfico 1- Ensaio de pH

#### 4.3.2 ENSAIOS DE ÓLEOS E GRAXAS TOTAIS

O valor máximo de aceitação para o ensaio de óleos e graxas totais é de 5% e é com base neste parâmetro que o tratamento é elaborado. O gráfico 2 nos mostra que após realização do tratamento os resultados se mantiveram dentro deste limite.



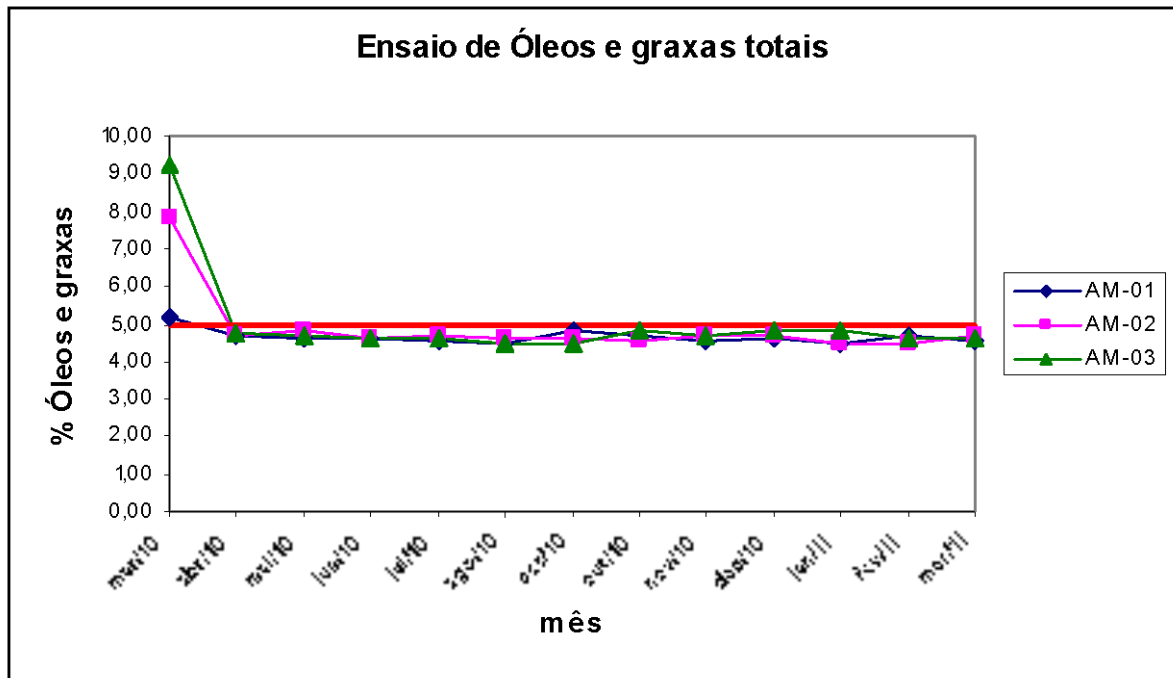


Gráfico 2- Ensaio de óleos e graxas totais

#### 4.3.3 ENSAIOS DE METAIS (SOLUBILIZADO)

Os resíduos no campo estão sujeitos ao processo de intemperismo (sol, chuva, vento). Para o acompanhamento mensal dos metais foi utilizada a técnica do solubilizado, simulando desta forma o processo de lavagem do resíduo quando disposto na célula do aterro. Cabe ressaltar a classificação do resíduo o qual é considerado como classe I – perigoso.

Os resultados apresentados durante o processo de estabilização estão dispostos nas tabelas subsequentes, sendo os resultados considerados aceitáveis para o critério de recebimento de resíduos classe I. Cabe ressaltar que não há limites nos valores de metais para disposição de resíduos perigosos em aterros controlados, pois estes atendem as exigências dos órgãos ambientais.

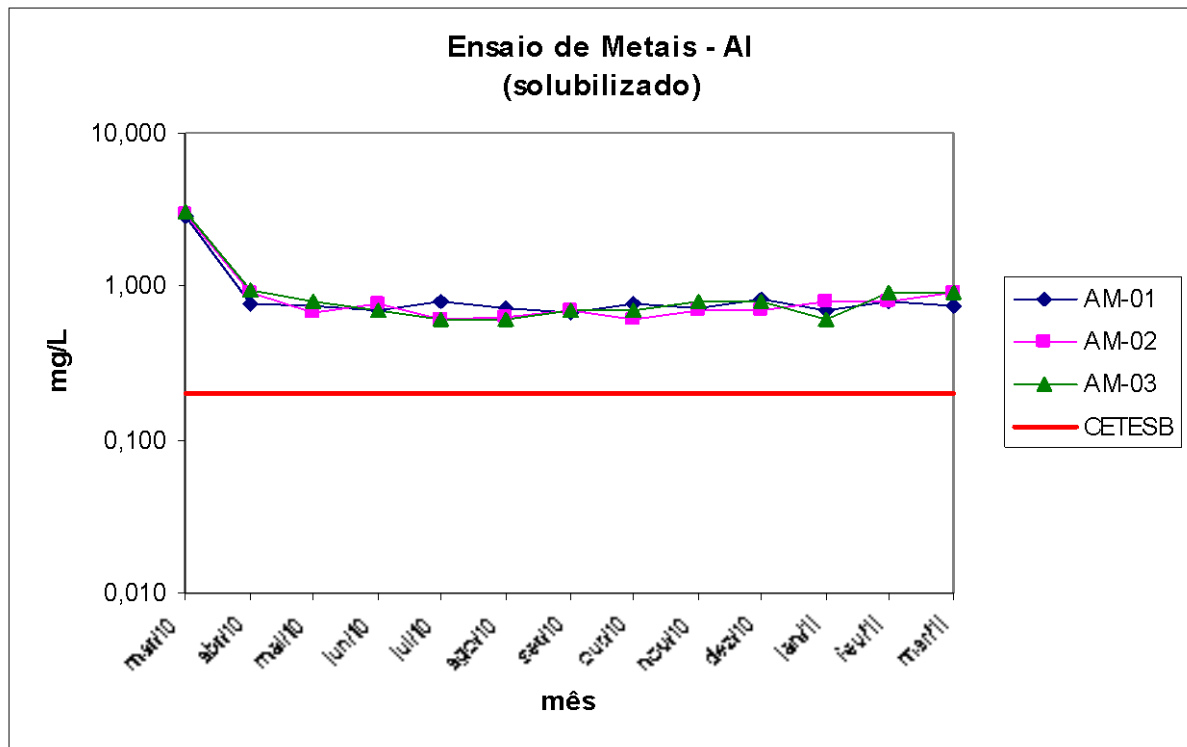


Gráfico 3- Ensaio Metais - Al

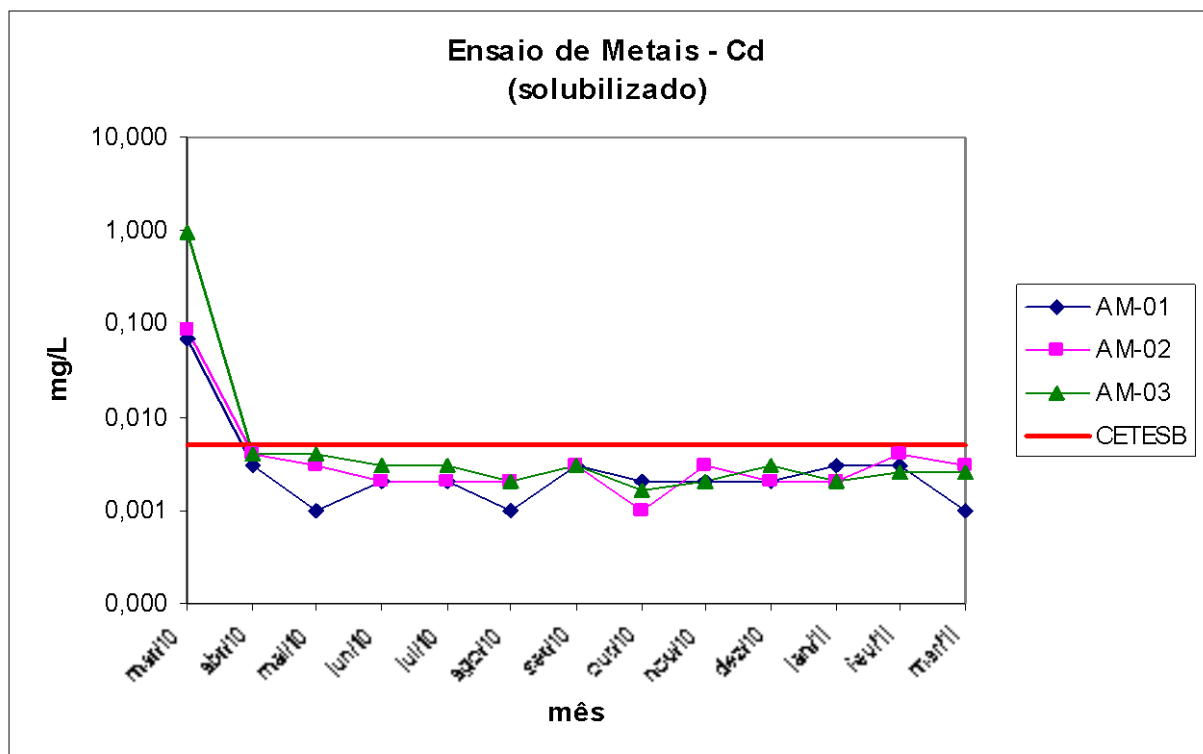


Gráfico 4- Ensaio Metais - Cd

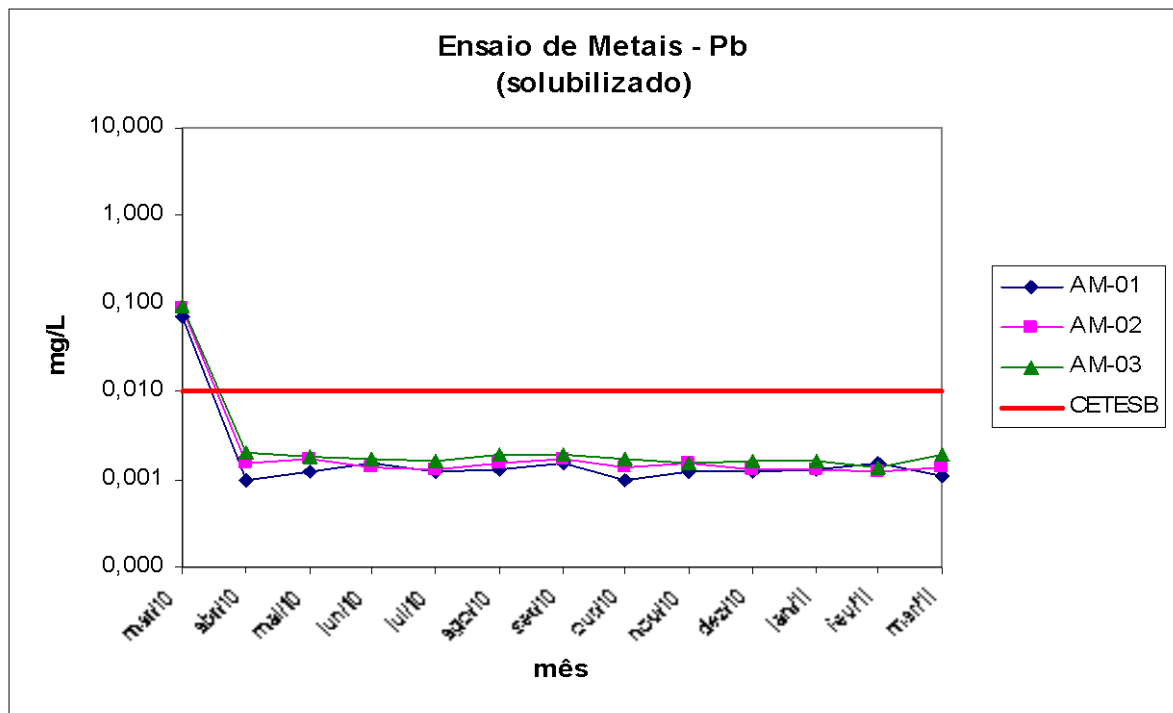


Gráfico 5- Ensaio Metais - Pb

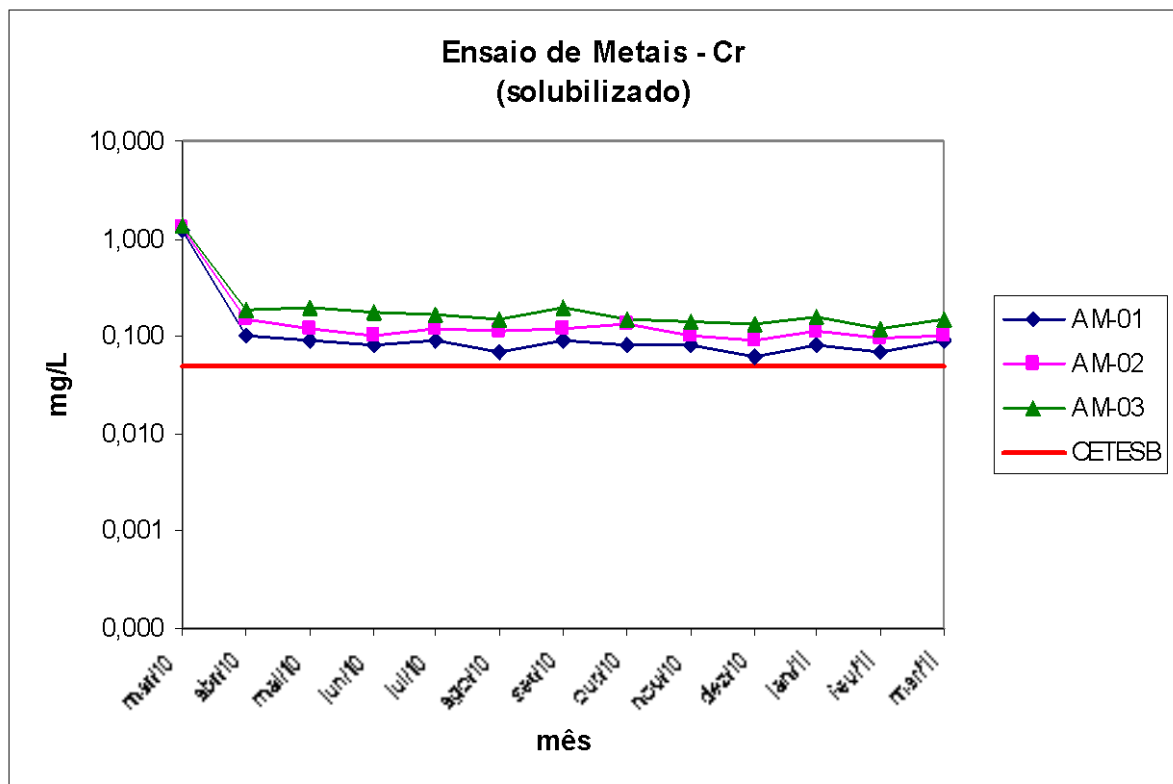


Gráfico 6- Ensaio Metais - Cr

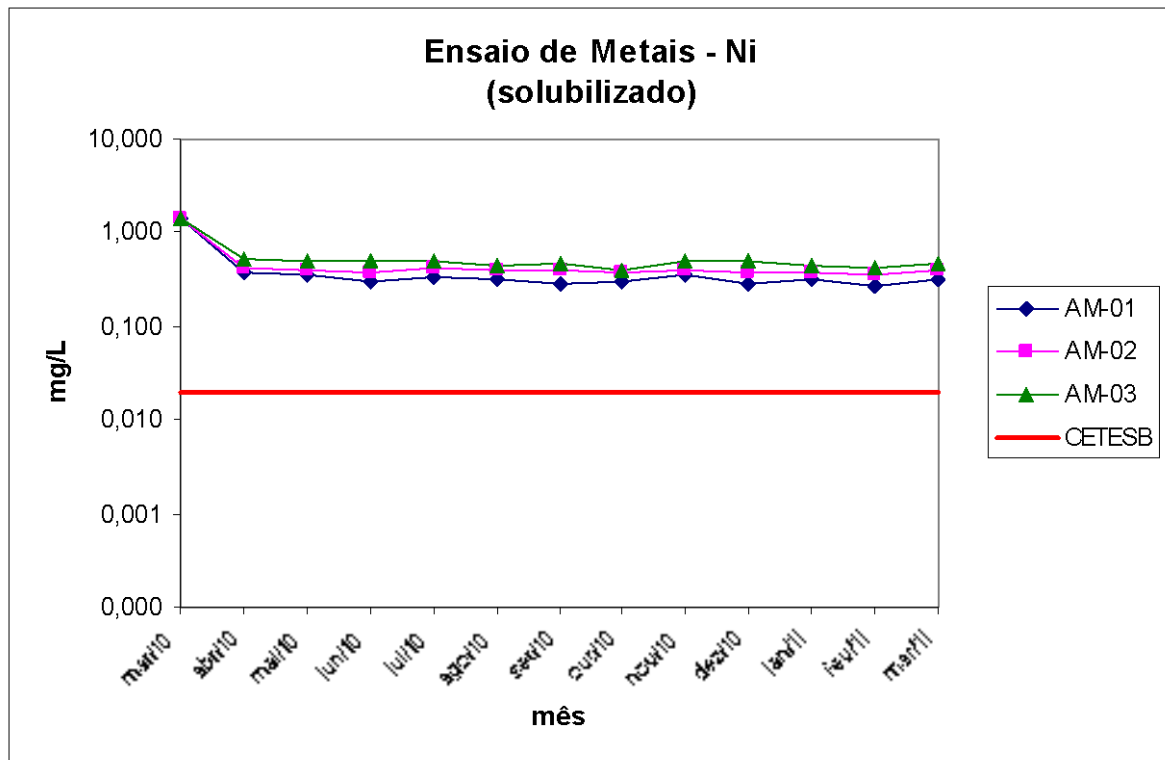


Gráfico 7- Ensaio Metais - Ni

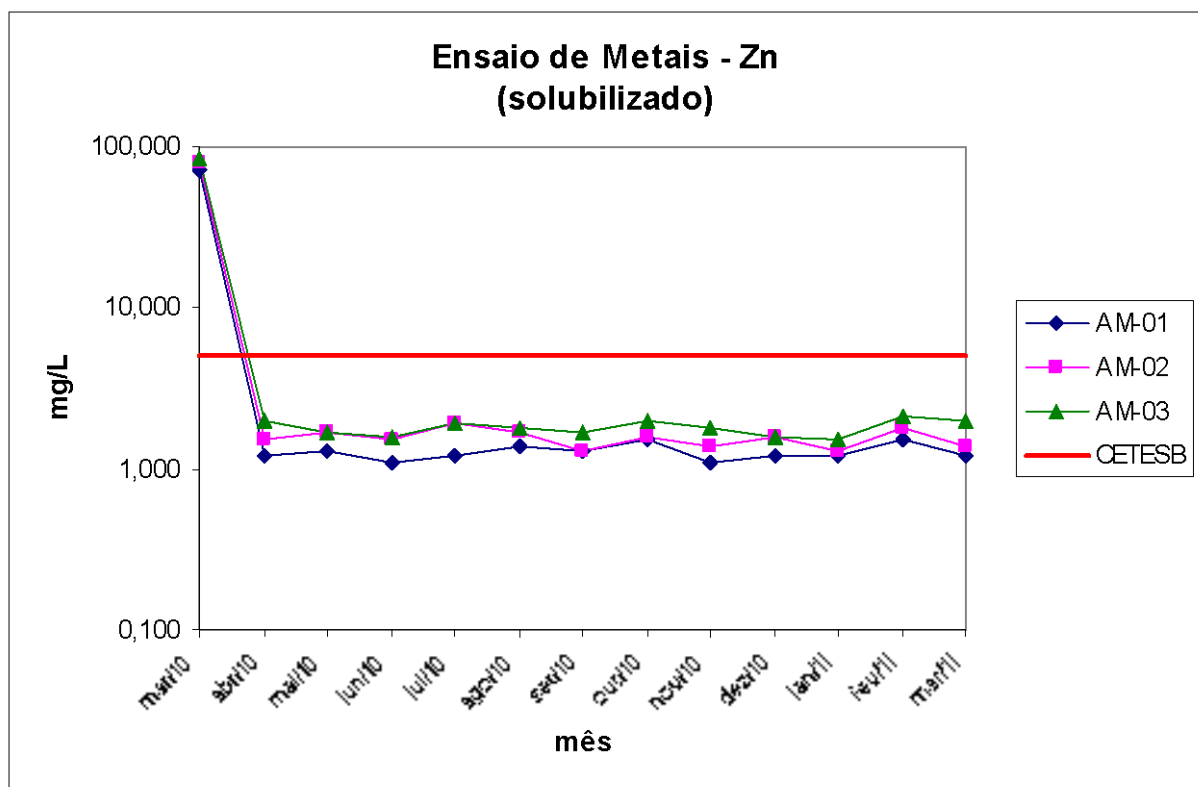


Gráfico 8- Ensaio Metais - Zn

## 5 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos durante o estudo de estabilidade, foram estabelecidas as seguintes conclusões:

No que diz respeito ao ensaio de óleos e graxas, para cada amostra deve ser realizado um tratamento específico, concluindo que não existe uma regra básica para o encapsulamento dos resíduos contaminados com derivados de petróleo.

A concentração de metais pesados está relacionada com a quantidade do resíduo contaminado no solo, ou seja, quanto maior a quantidade de contaminante maior a concentração de metais pesados. Porém a adição dos reagentes, cimento, cal e argila ao resíduo contaminado mostraram eficaz na redução das maiorias dos parâmetros analisados.

A aplicação da técnica de encapsulamento utilizando cimento, cal e argila apresentaram resultados físicos químicos satisfatórios quanto ao comportamento pós-tratamento.

A dosagem de cada reagente se deve ao fato de apresentar diferentes níveis no teor de óleos e graxas. Com esta técnica é possível tratar solos com elevados teores desse contaminante, no entanto, cabe ressaltar que quanto maior o valor de óleos e graxas, menor a quantidade de resíduo tratado por batelada, pois é necessário maior quantidade de reagentes.

Por não existir uma regra ou formulação única nesta técnica de tratamento, podemos dizer que a técnica de encapsulamento de resíduos contaminados com derivados de petróleo se apresenta estáveis quanto cimentados, podendo desta forma ser dispostos em aterros industriais classe I.

A eficiência no tratamento pode ser avaliada no período de 12 meses a contar da análise inicial. Os valores nos ensaios dos metais Alumínio, Níquel e Cromo, se mantiveram um teor acima do especificado, porém em valores estáveis, caracterizando na disposição do resíduo em células de aterro classe I.

Todavia, a técnica se apresentou eficiente quanto à disposição deste tipo de resíduo, buscando desta forma uma alternativa para as atividades petrolíferas as quais geram uma grande quantidade de resíduos durante as etapas de produção, processamento, transporte e refino, além do problema de acidentes com derramamento de derivados de petróleo no processo produtivo e durante o transporte.

## 6 REFERÊNCIAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas),1987a. Amostragem de Resíduos – Procedimento – NBR 10.007. Rio de Janeiro: ABNT.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas),1987b. Lixiviação de Resíduos – Procedimento –NBR 10.005. Rio de Janeiro: ABNT.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas),1987c. Resíduos Sólidos – Classificação – NBR10.004. Rio de Janeiro: ABNT.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas),1987d. Solubilização de Resíduos – Procedimento– NBR 10.006. Rio de Janeiro: ABNT.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas),1996. Sistema de Gestão Ambiental – Diretrizes Gerais sobre os Princípios, Sistemas e Técnicas de Apoio – NBR ISO 14.004. Rio de Janeiro: ABNT.

ALEXANDER, M. (1999) Biodegradation and Bioremediation. San Diego: Academic Press, 2nd ed., U.S.A.,453 p.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D.C. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic & Professionals, London, 1993, 291 p.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewaters. 18 ed. New York: APAH, 1992.

ANDRADE, J. B. L. de (1997). Análise do fluxo e das características físicas, químicas e microbiológicas dos Resíduos de Serviço de Saúde: Proposta de metodologia para o gerenciamento em unidades hospitalares. 208p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solubilização de Resíduos: NBR 10006. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: Resíduos Sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: Resíduos Sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.005: Lixiviação de Resíduos: procedimento. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.006: Solubilização de resíduos: procedimento. Rio de Janeiro, 1987.

ATLAS, R. M. (1981) Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: na Environmental Perspective. Microbiological Reviews. Vol 45, p.180-209.

AZAMBUJA, E.; CANCELIR, D. B.; NANNI, A. S.; Contaminação dos solos por LNAPL: Discussão sobre diagnóstico e remediação. II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul. Rio Grande do Sul – GEOSUL, Porto Alegre, 2002. p.185-202.

CARNEIRO, D.G.P.; BASTOS, M.V. COELHO, G.L.V. Estudo da dessorção de contaminantes usando dióxido de carbono supercrítico: remediação do resíduo da Ingá, III Congresso de Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 2003.

CAVALCANTI, J.C. et al Revista Saneamento de Resíduo (p.16-24) Dezembro 1998.

- CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. Diário Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo, 2001, 232 p.
- CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL). Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, São Paulo, 1999, 389 p.
- CONAMA (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE). Resoluções CONAMA, Brasília. 1984 a 1992, 245 p.
- FAUST C. R.; MONTROY M. O. How to Effectively Recover Free Product at Leaking Underground Storage Tank Sites: A guide for state regulators. EPA/510/R/96/001, USEPA,1996.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo, São Paulo, 2001.
- D'ANNIBALE, A. et al. (2006) Role of Autochthonous Filamentous Fungi in Bioremediation of a Soil Historically Contaminated with Aromatic Hydrocarbons. Applied and Environmental Microbiology (72), 1: 28–36.
- EHRIG, H. J., Cantidad y Contenidos de Lixiviados de Rellenos de Desechos Domésticos, In: Proyecto CEPIS/GTZ Fortalecimiento Técnico de CEPIS, San José, Costa Rica, (1992).
- ENGLERT, C.J., KE NZIE, E.J., DRAGUN, J. (1993) Bioremediation of petroleum products in soil. Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils (Calabrese, E.J., Kosteki, P.T. – ed.). p.111–129. Boca Raton: Lewis Publishers.
- FEDERAL REMEDIATION TECHNOLOGIES ROUNDTABLE (FRTR). Solidification/Stabilization: Ex Situ Physical/Chemical Treatment (assuming excavation). Disponível em: <http://www.frtr.gov//matrix2/section4/4-21.html>.
- Acesso em 18/01/2011.
- FETTER, C. W. Contaminant Hydrology. Macmillan Publishing Co, New York, NY, 1999,498 p.
- FIÚZA, J. M. S. et alii. Monitoramento do Chorume do Aterro Centro de Salvador. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Anais..., Porto Alegre, 3 a 8 Dezembro de 2000.
- FLECK, E. et alii. A Metodologia de Monitoramento Ambiental e Operacional dos Aterros Sanitários de Porto Alegre e Municípios Conveniados. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Anais..., Porto Alegre, 3 a 8 dezembro de 2000.
- HAIMANN, R. A. (1995).Fungal Technologies for the Treatment of Hazordous Waste. Environmental Progress, Santa Ana - Califórnia, Vol. 14, n. 3, p.201-203.
- HEINECK, K. S. et al. Encapsulamento de um solo contaminado por óleo diesel. Geotecnia(Lisboa), v. 110, p. 3-17, 2007.
- INFORMATIVO ABAS (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS).Vantagens da Água Subterrânea - <http://www.abas.org> - Internet, 2003.

JORGENSEN, K.S.; PUUSTINEN, J.; SUORTTI, A.-M. (2000) Bioremediation of petroleum hydrocarboncontaminated soil by composting in biopiles. *Environmental Pollution*, 107: 245-254.

KAPAZ, E. (2002a).Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <<http://www.kapaz.com.br>>. Acesso em 15/01/2011.

\_\_\_\_\_. (2002b).Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <<http://www.kapaz.com.br/conheca.php?tema=3prestacao#pol>>. Acesso em: 15/01/2011.

\_\_\_\_\_. (2002c).Política Nacional dos Resíduos Sólidos. Disponível em: <<http://www.kapaz.com.br/artigos.php?acao=ler&ID=35&tipo1=a>>. Acesso em: 15/01/2011.

KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. (2004) An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management*, 71: 95–122

KJELDSSEN, P. et alii. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (2002). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com> >. Acesso em: 08/01/2011.

KLICH, I . et al . Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized waste.Pergamon, *Cement and Concrete Research*, v.29 p.1433-1440, 1999.

LABUNSKA, I.; SANTILLO, D.; JOHNSTON, P.; STRINGER, R.; STEPHENSON, A. Poluição por Metais e Compostos Orgânicos Associada à Unidade da Bayer em Belford Roxo. 2000, Brasil. Greenpeace Research Laboratories, Technical Note.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM P. L.; EVANS, J. C. Hazardous waste management and environmental resources management. 2nd Edition, 1157p. 2001.

LANGE, L.C.; SCHWABE, W. S.; HILLS, C. D. A tecnologia da estabilização/solidificação aplicada ao tratamento de resíduos industriais. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, n.1, 1998.

LECHNER, P. Water Balance and Leachate Quantity. In: *Curso Internacional sobre Diseño y Disposición Final de Residuos Sólidos (Rellenos Sanitarios)*, (1994). Disponível em: <<http://www.resol.com.br>>. Acesso em: 05/01/2011.

LI, X.D.; et al. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. *Journal of Hazardous Materials*. v. A82. p. 215-230, 2001.

LI, L. et al. (2004) Field trial of a new aeration system for enhancing biodegradation in a biopile. *Waste Management*, 24: 127–137.

MACEDO et alli. (2003). Biorremediação de Solos Impactados por Óleo Cru Utilizando Fungos Filamentosos.Acessado no site: [http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie\\_anais\\_IX\\_jic\\_2001/Rosana.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_IX_jic_2001/Rosana.pdf) em 07/02/2011.

MAHAN, B.H. (1972).Química: um curso universitário.Departamento de química, Universidade da Califórnia, Berkeley. Ed. Edgard Blücher Ltda. 654p.

MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Flórida, 2001, 993 p.

MARCON, A. F. Durabilidade e Módulo de Elasticidade de Misturas Areia – Cal – Cinza Volante. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1977.



- MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. Behavior of Metals in Soils. EPA/540/S-92/018, USEPA, 1992, 24 p.
- MOLINA-BARAHONA, L. et al. (2004) Diesel removal from contaminated soils by biostimulation and supplementation with crop residues. *Applied Soil Ecology*, 27: 165–175.
- MORAIS, E. B. (2005) Biodegradação de Resíduos Oleosos Provenientes de Refinaria de Petróleo Através do Sistema de Biopilhas. Dissertação de mestrado
- NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M.M. (2006) Efeito de Alterações nas Características do Solo sobre a Degradação de Hexaclorobenzeno. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30, 575-582.
- OLIVEIRA, A.S; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitratos (NHPAS): uma revisão metodológica. *Revista Química Nova*, v.23, nº.6, 2000.
- OLIVEIRA, D. M. ; CASTILHOS J r. ;MEIOTELLO, E. Avaliação da solidificação/estabilização de borras oleosas utilizando caulinita e vermiculita como materiais adsorventes. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Joinville, 2003.
- OLIVEIRA, S. de (1997). Gestão dos resíduos sólidos urbanos na Microrregião homogênea Serra de Botucatu – Caracterização Física dos resíduos sólidos domésticos na cidade de Botucatu/SP . 101p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu.
- OLIVEIRA, S. de & PASQUAL, A. Monitoramento do Lixiviado de Aterro Sanitário. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Anais..., Porto Alegre, 3 a 8 Dezembro de 2000.
- PESSIN, N. et alii. Avaliação do Processo de Degradação dos Resíduos Sólidos Dispostos em Duas Células-Piloto de Aterramento. In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Anais..., Joinville, 14 a 19 Setembro de 2003.
- PIRES, J. C. A. et al. Projeto experimental de tratamento de chorume produzido no aterro metropolitano de gramacho através de wetland. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Joinville, 2003.
- RHYKERD, R. L. et al. (1999) Impact of bulking agents, forced aeration, and tillage on remediation of oilcontaminated soil. *Bioresource Technology*, 67:279-285.
- SCHNEIDER, I. A. H.; NAIME, R.; CAUDURO, F. Qualidade das Águas em uma Antiga Área de Recebimento de Resíduos Sólidos Urbanos de Passo Fundo – RS. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Anais..., Porto Alegre, 3 a 8 Dezembro de 2000.
- 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.
- SUTHERSAN, S. S. Remediation Engineering: Design Concepts. CRC Press Inc. Lewis Publishers. 362p. 1997.
- TRINDADE, P.V.O. (2002). Avaliação das técnicas de bioaugmentação e bioestimulação no processo de biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo. Tese M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 127p.

USEPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Recommended Water Quality Criteria. EPA-822-R-02-047, 2002, 36 p.

USEPA – U. S. Environmental Protection Agency (2004). How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. (EPA 510-B-94-003, EPA 510-B-95-007, and EPA 510-R-04-002).

U.S ARMY CORPS OF ENGINEERS (USACE). Tractability Studies for Solidification/Stabilization of Contaminated Material. Technical Letter N° 1110-1-158. Washington, 1995.

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

WILLES, C.C. “A Review of solidifications/ stabilization technology”. Journal and Hazardous Materials, 14: 5-21, 1997.

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