

ESTUDO DA ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO DE BORRA OLEOSA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

J.Dias^{1*}, A. L. F. Brito¹, A.A.S. Bandeira¹, A. C. L. Patricio¹, A. C. S. Muniz¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Gestão Ambiental e
Tratamento de Resíduos, Fone: +55 83 2101-1394, Brasil.

*joelma_dias@ig.com.br

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar materiais estabilizados por solidificação após a incorporação de borra oleosa de petróleo em uma matriz de cimento Portland comum através de análise de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X (DRX). A pesquisa foi dividida em duas etapas principais. Na primeira etapa foi realizada a confecção das matrizes cimentícias composto por cimento, areia e borra oleosa de petróleo e a segunda etapa foi avaliar o material E/S através de análise de MEV e DRX. Os resultados da DRX identificaram os picos característicos da portlandita, silicato de cálcio e da etringita. O mesmo ocorreu com o MEV que detectou a presença dos principais produtos das reações de hidratação do cimento. Os resultados mostraram que a borra oleosa de petróleo não interferiu nas reações de hidratação do cimento.

Palavras-chave: estabilização por solidificação, borra oleosa de petróleo, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X.

INTRODUÇÃO

A borra oleosa é um resíduo oleoso mais abundante gerado pela indústria do petróleo, apresentando aspecto pastoso, semi-sólido, constituído de sedimentos (mistura de argila, sílica e óxidos) contaminados com óleo, água e produtos químicos utilizados no processamento do petróleo⁽¹⁾.

Por apresentarem risco à saúde humana, os hidrocarbonetos de petróleo tem sido motivo de preocupação⁽²⁾. Estudos sobre reciclagem dos materiais descartados pelas indústrias têm conduzido às pesquisas sobre reciclagem de resíduos, com a finalidade do seu emprego racional e seguro, com intuito de atender as questões técnicas, econômicas, sociais e ambientais.

A borra oleosa é produzida em grande quantidade e apenas partes desta geração são tratadas de forma a eliminar os contaminantes presentes. Opções de gestão visando o tratamento deste resíduo são caras e requerem o uso intensivo de energia (por exemplo, incineração), ou requerem bastante tempo (por exemplo, os métodos biológicos), ou necessita de controle de emissões atmosféricas (por exemplo, Co-processamento). Os resíduos sólidos, nas refinarias de petróleo, são originados em vários processos/unidades funcionais. Estes resíduos são gerados com alta contribuição no impacto ambiental nos processos de estocagem, isomerização, alquilação, adoçamento e tratamento de água residual⁽³⁾.

Neste trabalho a borra oleosa foi tratada através do processo de estabilização por solidificação (E/S). Este processo tem se destacado para o tratamento de resíduos oleosos por diversas vantagens, entre elas: baixo custo em relação a outros tratamentos, facilidade na utilização de equipamentos e materiais e a principal vantagem é que o material estabilizado e solidificado pode, possivelmente, ser usado como material de construção civil na fabricação de tijolos, telhas, subprodutos para a pavimentação asfáltica ou pode ser disposto em aterro, destinado a resíduo não perigoso, e/ou perigoso.

A tecnologia de E/S vem sendo empregado há aproximadamente 50 anos como uma alternativa de tratamento para resíduos industriais e tem sido utilizada na prática em larga escala nos EUA, para tratamento de resíduos contendo componentes orgânicos halogenados (voláteis e semi-voláteis), PCBs (Polychlorinated biphenyl) e metais pesados⁽⁴⁻⁵⁾.

A estabilização é um método químico que realiza a imobilização química pela formação de compostos estáveis ou compostos insolúveis em água. Estabilização reduz ou elimina a possibilidade de vaporização ou lixiviação para o meio ambiente. Estabilizar é converter o resíduo para uma forma de um sólido, duro, massa não escoável ou um material sólido em partículas e inerte que resiste a solventes comuns e retém os materiais nela contidos, quando submetido a condições de lixiviação⁽⁶⁾.

Solidificação é usada para encapsular os resíduos, formando um material sólido, quando os líquidos livres, com exceção de mercúrio elementar está presente no resíduo. Encapsular significa incorporar dentro de uma matriz estável. O objetivo destes métodos é para selar o resíduo do ambiente circunjacente ⁽⁶⁾.

Na E/S com a utilização de cimento, as principais reações que explicam a resistência da matriz são as reações de hidratação. O processo de E/S tem início quando a água é adicionada e o aluminato tricálcico (C_3A) hidrata-se provocando o endurecimento da mistura ⁽⁷⁾.

As quatro fases principais do clínquer são denominadas: alita (Silicato tricálcico - C_3S , 50 a 70%); belita (Silicato dicálcico - βC_2S , 15 a 30%); aluminato tricálcico (C_3A , 5 a 10%) e ferro aluminato tetracálcico (CAF, 5 a 15%); onde: C = CaO; S = SiO_2 ; H = H_2O ; F = Fe_2O_3 e A = Al_2O_3 ⁽⁸⁾. Os principais produtos da hidratação são: portlandita (CH) e o silicato de cálcio hidratado (CSH), que é um gel pouco cristalino.

Os aluminatos reagem rapidamente, justificando a adição de um agente regulador como o sulfato de cálcio (CS_3H_2) para o controle do endurecimento do cimento. Em seguida, um excesso de portlandita (C_4AH_{13}) reage com a etringita ($C_3A.3CS.H_{32}$) para formar o monossulfatoaluminato de cálcio ou monossulfatos (M).

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi avaliar materiais estabilizados por solidificação após a incorporação de borra oleosa de petróleo em matriz de cimento Portland comum através da técnica de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

MATERIAIS E MÉTODOS

A borra oleosa de petróleo utilizada neste trabalho foi coletada do fundo de tanque de armazenamento de uma refinaria de petróleo. A mesma foi adquirida junto a Empresa CINAL – Companhia Alagoas Industrial. O aglomerante utilizado no processo de E/S, foi cimento Portland CII-F-32 da Cimpor - Cimentos do Brasil, localizado na cidade de João Pessoa, PB. O Cimento Portland CP II F 32 é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, uma quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio, sendo permitida durante a moagem adicionar a esta mistura materiais pozolânicos.

Foram confeccionados matrizes cimentícias com 5% e 20% de borra oleosa de petróleo e com tempo de cura de sete dias.

Confeção dos Corpos de Prova

Na tabela 1 é mostrada a massa de cimento, areia e borra oleosa de petróleo utilizada para a confecção dos corpos de prova.

Tabela 1 – Massa de cimento, areia e borra oleosa de petróleo.

Porcentagem de resíduo	Massa (g)				Traço	
	CPC	Areia	Argamassa*	BOP	CP (teórico*)	(CPC:Areia:BOP)
5,0% BOP	109,25	218,5	327,75	17,25	345,0	(1:2:0,158)
(20% BOP	92,0	184,0	276,0	69,0	345,0	(1:2:0,75)

LEGENDA: BOP: Borra oleosa de petróleo; CPC: Cimento Portland Comum; CP: Corpo de Prova.

*Sem água

FONTE: Elaborado pela autora (2012).

Para a confecção dos corpos de prova, foram considerados os traços da Tabela 2 assim como os aspectos propostos no Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos ⁽⁷⁾. Estes aspectos estão relacionados com as condições básicas para a realização dos ensaios em laboratório, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Aspectos Operacionais para confecção dos corpos de prova

Aspectos Operacionais	Parâmetros
Tempo de preparação das amostras	28 dias
Formato do molde	Cilíndrico
Dimensão do molde	5 cm de diâmetro e 10 cm de altura
Tempo de moldagem	24 horas
Umidade relativa do laboratório	entre 50 a 100 %
Temperatura do laboratório	24 ± 4 °C

Fonte: Adaptado do Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos ⁽⁷⁾.

Inicialmente os aglomerantes e a borra oleosa de petróleo (contaminante) foram pesados separadamente em uma balança analítica com precisão de 0,01 g. O aglomerante e contaminante foram colocados em uma cuba e misturados com velocidade baixa por dois minutos, registrando a hora em que o aglomerante foi posto em contato com a água de mistura. A partir do contato entre os aglomerantes com água iniciou-se a contagem do tempo de preparação dos corpos de provas. Em seguida o contaminante e aglomerante foram homogeneizados em presença de água. Os corpos de provas foram colocados no interior dos moldes cilíndricos e compactados para que se evitasse a formação de vazios no interior dos mesmos. Em seguida, placas de vidros retangulares de 70 mm por 100 mm de aresta e de 5 mm de espessura foram colocadas para evitar perda de água por evaporação.

Logo após, permanecerão em repouso por um período de 24 horas para endurecimento da pasta e posterior desmolde. O tempo de preparo da amostra foi relacionado com o tempo compreendido entre a adição dos aglomerantes e contaminantes e a realização dos ensaios.

Durante a confecção dos corpos de prova, a temperatura ambiente e a umidade relativa foram registradas para verificar se estavam dentro da faixa estabelecida no Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos ⁽⁷⁾.

Caracterização dos corpos de prova

As matrizes cimentícias foram caracterizados a partir de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX).

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), para isto utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo SSX-550 da marca Shimadzu. Antes de serem analisadas através do MEV as amostras foram submetidos ao processo de metalização, devido à baixa condutividade que as matrizes cimentícias possuem. Nesse processo as superfícies das amostras foram recobertas com uma película de ouro.

O objetivo da análise das matrizes cimentícias por DRX é a detecção de fases mineralógicas que possam ter sido modificadas devido a adição da borra oleosa de petróleo.

As amostras foram extraídas dos CP, em seguida foram trituradas e peneiradas até a granulometria de 75 μm . E posteriormente, foram analisadas no laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de 0,02 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2 $^\circ$ (2 θ)/min, com ângulo 2 θ de 10 $^\circ$ a 80 $^\circ$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X das amostras das matrizes cimentícias formulados com 5% e 20%, de borra oleosa de petróleo, e curados a sete dias, são mostrados na Figura 1.

A amostra da matriz cimentícia incorporada com 5% do resíduo borra oleosa de petróleo é chamada de EXP1 e a amostra da matriz cimentícia incorporada com 20% do resíduo borra oleosa de petróleo é chamada de EXP2.

Foram identificadas as seguintes fases cristalinas: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), calcita (CaCO_3), silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), Etringita ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2).

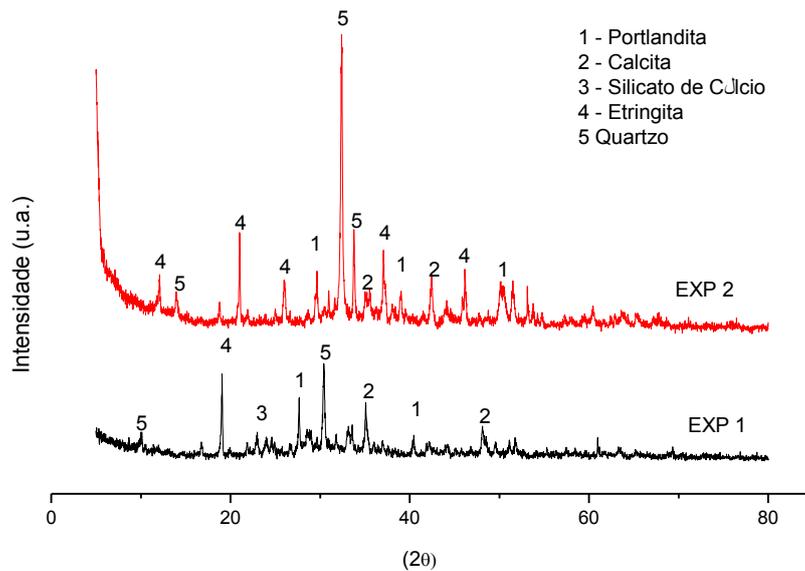


Figura 1: Difratogramas (DRX) das matrizes de cimento Portland com adição de 5% e 20%, em peso, de borra oleosa de petróleo curadas a 7 dias.

Observa-se na figura 1 as fases comumente detectadas em uma matriz de cimento Portland, sendo elas a Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), também foi verificada a fase etringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$), que normalmente se forma no início da hidratação do cimento.

Com o aumento da porcentagem do resíduo borra oleosa de petróleo (de 5% para 20%) incorporado na matriz cimentícia, é observado uma diferença na intensidade dos picos característicos na DRX. A matriz cimentícia incorporado com 20% de borra oleosa, apresenta picos de difração mais intensos que a matriz incorporado com 5 % do resíduo, apresentando uma redução em suas intensidade conforme aumento da porcentagem do resíduo.

A presença dos picos característicos da Portlandita, silicato de cálcio e da etringita mostra que a adição do resíduo borra de petróleo não afetou as reações de hidratação das matrizes cimentícias.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fases formadas no processo de hidratação das matrizes cimentícias foram observadas por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura. Essa

análise foi realizada nas matrizes cimentícias incorporados com 5% e 20% de borra oleosa de petróleo, e curados à temperatura ambiente durante sete dias.

As figuras 2(a) e 2(b) apresentam micrografias, obtidas no MEV para ampliação de 2000x, de amostras de matriz cimentícia incorporada com 5 % de borra oleosa de petróleo.

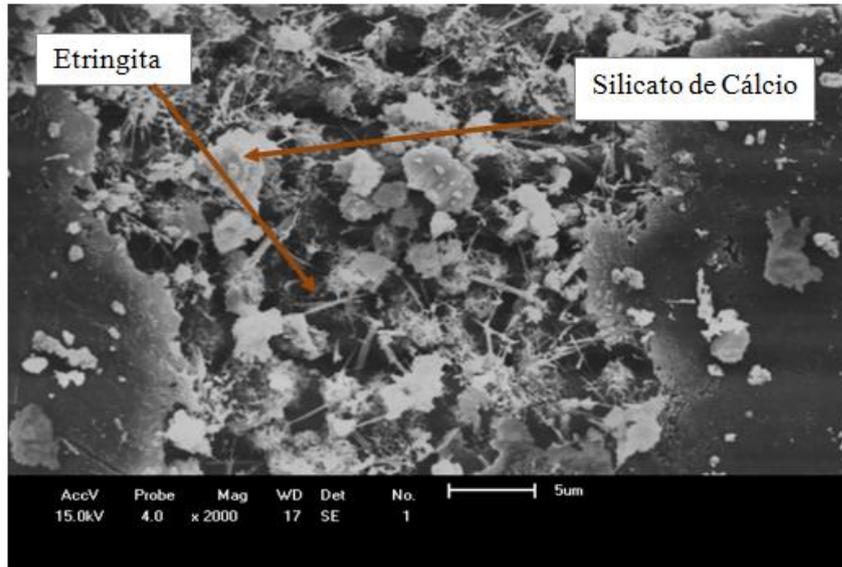


Figura 2(a): Imagens obtidas com MEV da matriz cimentícia com adição de 5%, em peso, de borra oleosa de petróleo curadas a sete dias.

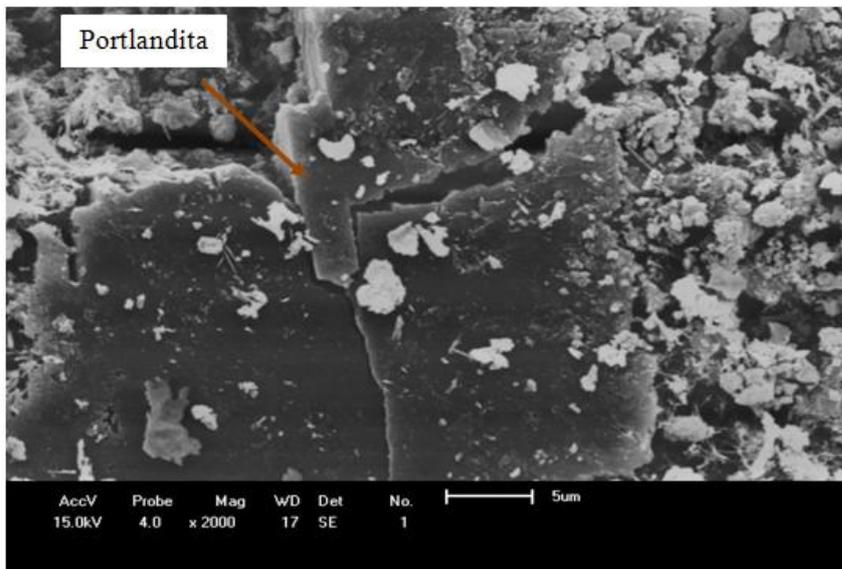


Figura 2(b): Imagens obtidas com MEV da matriz cimentícia com adição de 5%, em peso, de borra oleosa de petróleo curadas a sete dias.

Nas Figuras 2(a) e 2(b), observa-se a presença de produtos típicos das reações de hidratação do cimento. É identificada, a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o silicato de cálcio (Ca_2SiO_4) que conferem resistência mecânica a matriz cimentícia, e a etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})12\cdot 26(\text{H}_2\text{O})$) (cristais em forma de agulha) que é responsável pela na resistência mecânica em tempos de cura menores.

As figuras 3(a) e 3(b) apresentam micrografias, obtidas no MEV para ampliação de 2000x, de amostras de matriz cimentícia incorporada com 20 % de borra oleosa de petróleo de petróleo.

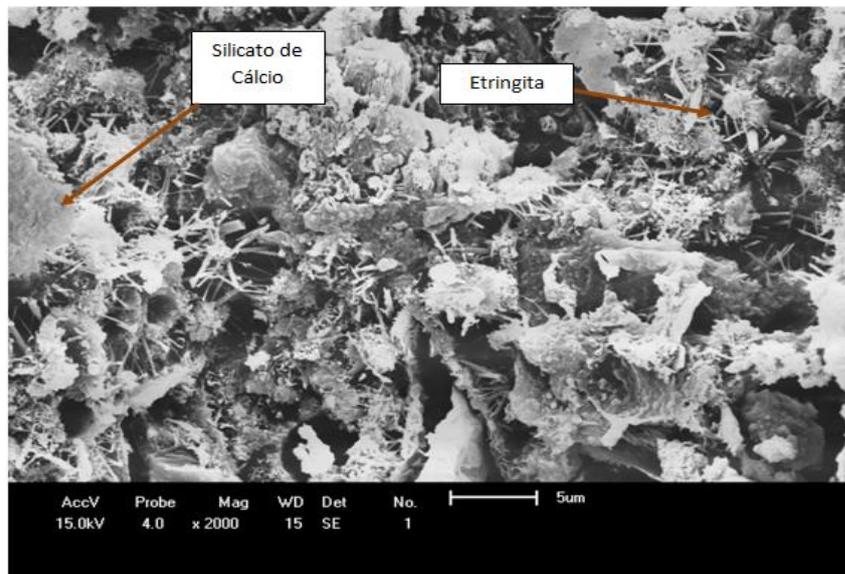


Figura 3(a): Imagens obtidas com MEV da matriz cimentícia com adição de 20%, em peso, de borra oleosa de petróleo curadas a sete dias.

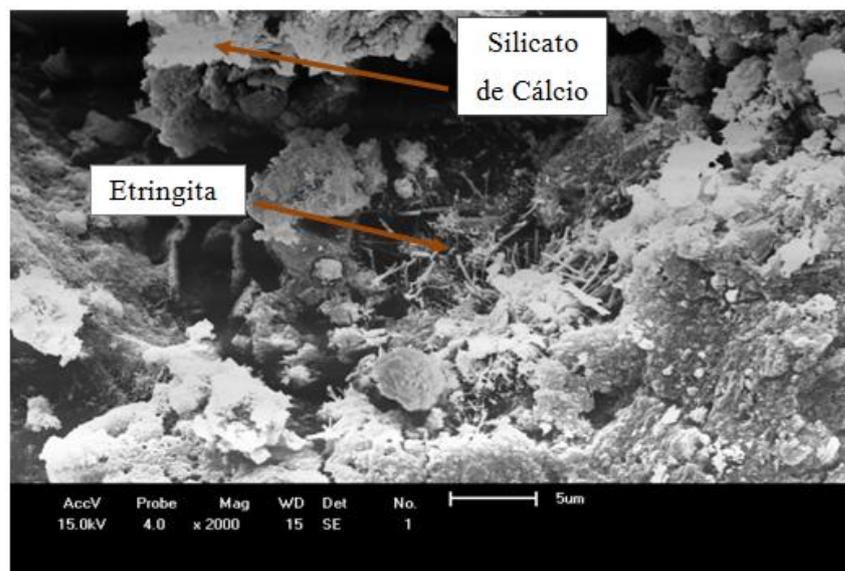


Figura 3(b): Imagens obtidas com MEV da matriz cimentícia com adição de 20%, em peso, de borra oleosa de petróleo curadas a sete dias.

Nas Figuras 3(a) e 3(b), do MEV para 20% de incorporação de borra oleosa de petróleo também foi observado a presença de produtos das reações de hidratação do cimento. Foram eles: silicato de cálcio e a etringita. No entanto, não foi possível observar a presença de portlandita. Isto pode ter ocorrido devido ao tamanho da amostra ter sido muito grande ocasionando a formação de sobreamento nas áreas, ou o resíduo provocou uma maior velocidade das reações pozolânicas uma vez que a redução da quantidade de portlandita é o principal indício da ocorrência deste tipo de reação.

Através da análise de MEV é possível observar que a borra oleosa de petróleo não interferiu nas reações de hidratação do cimento, sendo formados os principais produtos da hidratação, que são eles: portlandita, silicato de cálcio e etringita.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados de DRX obtidos neste trabalho, foi possível observar que, para as duas matrizes cimentícias (com 5% e 20 % do resíduo e idades de 7 dias) foram identificados picos característicos de Portlandita (Ca(OH)_2), silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a etringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$), comprovando que houve as reações de hidratação do cimento.

No entanto, o acréscimo da incorporação do resíduo borra oleosa de petróleo de 5% para 20% na matriz cimentícia, ocasionou um aumento dos picos característicos de DRX.

Foi observado nas imagens obtidas do microscópio eletrônico de varredura (MEV) a formação de Portlandita, Etringita e Silicato de Cálcio, que são os produtos principais das fases de hidratação do cimento Portland.

A partir dos resultados obtidos da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Difração de Raios-X (DRX), observou-se que a borra oleosa de petróleo não interferiu significativamente nas reações de hidratação do cimento.

REFERÊNCIAS

- (1) HEIDARZADEH, N.; GITIPOUR, S.; ABDOLI, M. A. Characterization of oily sludge from a tTehran oil refinery. **Waste Management & Research**, London, v. 28, p. 921-927, 2010.
- (2) ROCHA, O. R. S.; SILVA, R. F.; SOBRINHO, M. A. M.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, V. L. **Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007. Anais... Campinas: PDPETRO, 2007. p. 21-24
- (3) QUELHAS, A. D. et al. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- (4) UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Stabilization/Solidification use at superfund site**. Washington, D.C., United States, Sep., 2000.
- (5) SHI, C.; SPENCE, R. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive and mixed wastes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 34, p. 391-417. 2005.
- (6) RODRÍGUEZ, O.; PADILLA, I.; TAYIBI, H.; LÓPEZ-DELGADO, A. Concerns on liquid mercury and mercury-containing wastes: A review of the treatment technologies for the safe storage. **Journal of Environmental Management**, London, v. 101, p. 197-205, 2012.
- (7) BRITO, A. L. F. **Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos**. Florianópolis: UFSC, 2007.
- (8) LANGE, L.; SCHWABE, W.; HILLS, C. D. A tecnologia da estabilização/solidificação aplicada ao tratamento de resíduos industriais. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, New York, v. 3, n. 1, p. 55-66, 1998.

STUDY OF THE STABILIZATION/SOLIDIFICATION OF OILY SLUDGE OF OIL THROUGH OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND DIFFRACTION OF X-RAYS

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate materials stabilized by solidification after incorporation of oily sludge of oil in a ordinary Portland cement matrix through analysis tests Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). The research was divided into two main stages. In the first step the preparation of the specimens composed of cement, sand and oily sludge of oil and the second step was to evaluate the stabilization/solidification material via SEM and XRD analysis. The results of the XRD identified the characteristic peaks of portlandite, calcium silicate and ettringite. The same occurred with the SEM that detected the presence of the main products of the reactions of cement hydration. The results showed that the oily sludge of oil did not interfere with cement hydration reactions.

KEYWORDS: Stabilization/solidification, oily sludge of oil, scanning electron microscopy, X-ray diffraction.