

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS POR BIOSORÇÃO

Albina da Silva Moreira¹, Márcia Maria Lima Duarte² e Gorete Ribeiro de Macedo³

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, DEQ-PPGEQ Campus Universitário-59072-970-Natal/RN, albina@eq.ufrn.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Senador Salgado Filho Campus Universitário-Natal/RN, marcia@eq.ufrn.br

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Senador Salgado Filho Campus Universitário-Natal/RN, gomacedo@eq.ufrn.br

Resumo – Os óleos lubrificantes usados quando lançados diretamente no ambiente (meio hídrico, redes de esgotos, solo) ou quando queimados de forma não controlada, provocam graves problemas ao meio ambiente. Os óleos lubrificantes usados contêm elevados níveis de hidrocarbonetos e de metais pesados, sendo os mais representativos o Ferro (Fe), o Cobre (Cu), o Chumbo (Pb), o Níquel (Ni), e o Cromo (Cr). Devido a estes problemas, realiza-se o rerrefino, mas devido ao elevado consumo de energia, surgiu o interesse em estudar a remoção de metais pesados presentes em óleo lubrificante automotivo descartado através do estudo da biossorção. Escolheu-se o óleo usado de uma frota de ônibus que inicialmente foi caracterizado para saber que metais estavam presentes e em que concentração. Em seguida preparou-se o material biossorvente, que neste caso foi à alga marinha feofíceia *Sargassum sp*. Para o estudo da biossorção foram realizados alguns testes preliminares utilizando o *Sargassum sp* protonado com HCl 0,06M e sem protonação. O objetivo de utilizar o biossorvente, que neste caso foi a alga marinha protonada e sem protonação foi verificar a eficiência do processo. Observou-se que para os metais que estão em maiores concentrações o biossorvente protonado foi mais eficiente, enquanto que para os metais que estão em menores concentrações o biossorvente sem protonação foi mais eficiente.

Palavras-Chave: Óleo lubrificante usado; Biossorção; *Sargassum sp*

Abstract – The used lubing oils when thrown directly in the environment (water bodies, swering nets, soils) or when burned in a non-controlled way, causes serious problems to the environment. Used lubing oils contain high levels of hydrocarbons and heavy metals, of which Iron (Fe), Copper (Cu), Lead (Pb), Nickel (Ni) and Chrome (Cr) are the most representative. Due to these problems and to the high consumption of energy in the re-refining process, came the interest of studying a new methodology for removing those heavy metals from discarded automotive lubing oil through the process of biosorption. A type of heavy lubing oil used in a bus fleet was chosen and it was characterized in order to find out which metals it contained and its concentration. Then the bio-solvent material was prepared, in this case, the pheophyta seaweed *Sargassum Sp*. For the biosorption study, some preliminary tests using *Sargassum Sp* protonated with HCl 0,06M and without protonation were run. The purpose of using protonated and non-protonated biosorbent was to verify the process efficiency. It was observed that for metal with high level of concentration the protonated biosorbent was more efficient, while for metals with lower concentrations the non-protonated biosorbent was more efficient.

Keywords: Used lubricating oil, Biosorption, *Sargassum sp*

1. Introdução

A preocupação de órgãos ambientais, da sociedade e de empresas do ramo de petróleo com o manuseio e o destino de óleos automotivos descartados tem crescido à medida que ocorre um aumento na utilização destes óleos, tornando-se mais evidentes os danos causados pelo descarte dos mesmos após o uso (Silva, 2000).

No Brasil, uma portaria do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) obriga o tratamento de todo o óleo lubrificante usado, afim de não prejudicar ao meio ambiente. Sabe-se que estes óleos podem ser reutilizados, pois contêm ainda cerca de 60 a 85% de fração lubrificante, enquanto o petróleo bruto tem somente 10 a 15% desta fração. Entretanto, para serem reutilizados, os óleos lubrificantes descartados precisam de tratamento, pois carregam metais pesados, causando problemas ambientais.

O monitoramento quantitativo dos elementos metálicos no petróleo e em seus derivados combustíveis e lubrificantes é de primordial importância em termos econômicos, não só para a indústria petrolífera mas também para vários outros setores da indústria e serviços.

Os óleos lubrificantes usados contêm produtos resultantes da deterioração parcial dos óleos em uso, tais como compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), compostos aromáticos polinucleados de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos de degradação dos básicos, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram acondicionados ao básico no processo de formulação de lubrificantes e ainda não foram consumidos, metais de desgaste dos motores e máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário, cádmio) e contaminantes diversos, como água, combustível não queimado e poeira. Pode conter ainda produtos químicos que, por vezes, são inescrupulosamente adicionados ao óleo usado, afetando as características do básico original e aumentando a insalubridade inerente ao óleo e seus contaminantes característicos.

Por conter metais e compostos altamente tóxicos, o óleo lubrificante usado é classificado como resíduo de classe I (resíduo perigoso). Esse óleo contaminado, importante recurso econômico, possui três destinos bem diversos. Um deles é o simples descarte no meio ambiente. O óleo quando descartado no solo, por sua vez, apresenta ainda um sério efeito complicador. Substâncias tóxicas se infiltram através do subsolo, contaminando um recurso natural extremamente importante: a água subterrânea. Por ser menos denso do que a água, o óleo lubrificante forma uma película sobre a sua superfície, dificultando a passagem do ar e da luz que são indispensáveis para a realização da respiração e da fotossíntese. O segundo é a queima, geralmente descontrolada, em caldeiras industriais, podendo dar a sua contribuição negativa à atmosfera (5 litros podem conter até 20 gramas de chumbo). O terceiro é o econômico e ecologicamente correto, o rerefino. O processo de rerefino no Brasil, conhecido como ácido-argila, é um processo dispendioso devido à alta energia empregada para ativação do adsorvente, resíduos gerados, borra ácida e adsorvente (terra fuller).

Diferentemente das espécies poluidoras orgânicas, que em muitos casos podem ser degradadas, as espécies metálicas liberadas no ambiente tendem a persistir indefinidamente, circulando e, eventualmente, acumulando-se ao longo da cadeia alimentar, sendo uma verdadeira ameaça para o meio ambiente, animais e seres humanos.

Devido à tomada de consciência sobre os efeitos nocivos causados pela liberação dos metais pesados, iniciaram-se alguns estudos sobre a acumulação de metais, do ponto de vista de sua remoção de soluções aquosas.

Métodos alternativos para a remoção e recuperação estão sendo propostos e a biossorção vem se tornando uma alternativa potencialmente atrativa para uma grande variedade de efluentes (Barros Júnior, 2001; Hayashi, 2001). O estudo desta nova tecnologia no Brasil poderá abrir perspectivas para uma alternativa promissora na solução desse grave problema.

A deposição de metais pesados no solo e em ambientes aquáticos é um fenômeno crescente relacionado aos processos industriais, cuja produção tem aumentado de forma significativa para atender à grande demanda atual. Esses compostos metálicos são facilmente incorporados a determinados ecossistemas, seja por meio de microrganismos, seja por frações orgânicas e inorgânicas do solo ou sedimentos, variando de acordo com a concentração do metal no ecossistema. Os metais contaminantes têm a característica de ser remobilizados, recuperando o potencial tóxico e tendendo a permanecer indefinidamente no ecossistema. Eles circulam e acumulam-se através de cadeias alimentares representando assim uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos. Portanto torna-se necessário minimizar os efeitos destrutivos da dispersão destes compostos no meio ambiente através do tratamento de efluentes industriais ricos em metais pesados, procurando ou imobilizar o potencial nocivo dos elementos constituintes, ou removê-los para uma possível reutilização como matéria-prima em setores industriais apropriados, ou ainda destruí-los (Volesky e Holan, 1995).

Dentre os processos utilizados para remoção de metais pesados de efluentes industriais, incluem-se a neutralização, a precipitação química, a troca iônica com solventes orgânicos, o carvão ativado e tecnologias sofisticadas utilizando membranas. A principal desvantagem destes processos está no alto custo de instalação e operação, não justificando os resultados parcialmente eficientes que vêm apresentando. Face a isso, estudos acerca de alternativas que viabilizem o processo de remoção de metais pesados de efluentes industriais têm sido enfatizados. Uma das tecnologias mais recentes estudadas, e que apresenta-se muito atrativa pelos bons resultados experimentais que vêm obtendo, é a remoção através da biossorção dos compostos metálicos em biomateriais, com a vantagem ainda de combinar um custo menor com uma boa eficiência de remoção e também por mostrar-se menos agressivo ao meio ambiente (Costa *et. al.*, 1995).

Vários estudos têm sido realizados para avaliar o potencial de remoção de metais pesados utilizando várias biomassas. Dentre as mais testadas pode-se citar as algas marinhas e seus derivados, turfas e musgos, quitosana, lignina, alguns tipos de bactérias e fungos, resíduos agrícolas, entre outros (Volesky, 1990; Bailey *et al.*, 1999).

De acordo com o estudo realizado, pode-se observar que o processo de biossorção de metais pesados em efluentes industriais já está sendo utilizado, por isso, surgiu o interesse em estudar a remoção de metais pesados através do processo de biossorção em óleo lubrificante usado.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

O óleo lubrificante descartado utilizado para a caracterização de metais pesados foi o da Rímula-D-Shell SAE 40, obtido da empresa de ônibus Viação Nordeste, situada em Natal/RN. O Espectrofotômetro de Absorção Atômica utilizado para as análises foi do fabricante Varian, modelo AA 12/1475 Gemini. Para a realização das análises foram utilizados os padrões de soluções aquosas de sais dos elementos a analisar, fornecidos com certificado pela MERCK.

A alga marinha feofíceia *Sargassum sp* foi coletada na praia de Mãe Luiza, em Natal e a equipe responsável pela coleta e classificação está ligada ao Departamento de Oceanografia e Limnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterização do óleo lubrificante usado

A caracterização do óleo lubrificante foi realizada pela SM Controle de Qualidade Ltda, em Recife. Os elementos metálicos do óleo lubrificante usado foram determinados por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) após queima do óleo e digestão ácida com completa solubilização das cinzas

A análise consiste das seguintes etapas:

- ✓ Homogeneizar a amostra por meio de agitação de modo a garantir que quaisquer elementos particulados estejam em suspensão. Dependendo do tempo de uso e do aspecto da amostra, pesar uma quantidade que possa conter os elementos a analisar em teores tais que possam ser detectados por ocasião da análise por EAA. Para óleos usados por tempo relativamente longo, como no presente caso, uma amostra de 100 g é geralmente satisfatória.
- ✓ Aquecer a amostra, pesada em cápsula de porcelana, em chapa até a inflamação, deixando-se queimar todo óleo até a obtenção das cinzas. Deixar esfriar e adicionar 30-40 mL de HNO₃ umedecendo as cinzas. A seguir, adicionar 10 mL de HClO₄ e voltar à chapa, cobrindo a cápsula com vidro de relógio e digerindo até que toda a matéria orgânica seja destruída e haja evolução de abundantes fumos brancos. Após a completa digestão da matéria orgânica (o que é evidenciado pela cor clara da amostra), deixar esfriar, adicionar água destilada e transferir quantitativamente para um balão, aferindo até 100 mL. Esfriar e avolumar.
- ✓ Filtrar, usando papel de porosidade média, para separar uma eventual sílica que tenha sido insolubilizada pelo ácido perclórico.
- ✓ Preparar um branco usando as mesmas quantidades de ácidos que foram usados na amostra e efetuar a leitura da absorção do mesmo quando da análise da amostra.

2.2.2. Preparação do biossorvente

A amostra da feofíceia *Sargassum* foi coletada conforme a necessidade de uso. Após a coleta, a alga marinha foi congelada em saco plástico e transportada para o Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. No laboratório a alga recebeu uma lavagem prévia com água destilada para remoção de contaminantes tais como pequenos animais marinhos, restos de conchas e detritos em geral e foi secada à temperatura máxima de 60°C, por um período de 12 horas. Parte desta alga foi protonada com o objetivo de remover metais leves, tais como Na, Ca e Mg, presentes na estrutura das algas marinhas.

A protonação foi realizada por lavagem de 15 g de alga marinha seca em 400 mL de HCl 0,06 M por 3 horas, sob agitação, à temperatura ambiente. Após este tempo, a amostra de alga marinha foi lavada com água destilada até o pH atingir o valor de 4,5, quando então foi seca novamente à temperatura de 60 °C por 12 horas. Após a secagem, a amostra foi triturada e armazenada em recipiente hermético, evitando o contato com o ar, pois se trata de um material altamente higroscópico.

2.3. Sistema experimental para o processo de biossorção de óleo lubrificante usado em alga marinha

Os testes para o processo de biossorção foram realizados em frascos erlenmeyer de 500 mL, contendo 350 mL de óleo lubrificante usado e 3,5 g do material biossorvente e em seguida foram agitados a 150 rpm em um shaker rotacional à temperatura de 25 °C por 44 horas. Após esse período a amostra foi filtrada a vácuo através de um papel de filtro quantitativo e o filtrado foi analisado através de um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) para determinação das concentrações de metais pesados presente em cada amostra. Utilizaram as mesmas condições para o biossorvente protonado e sem protonação. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e valores médios foram utilizados na análise dos resultados. A Figura 1 ilustra o procedimento experimental utilizado para o processo de biossorção de óleo lubrificante usado em alga marinha.

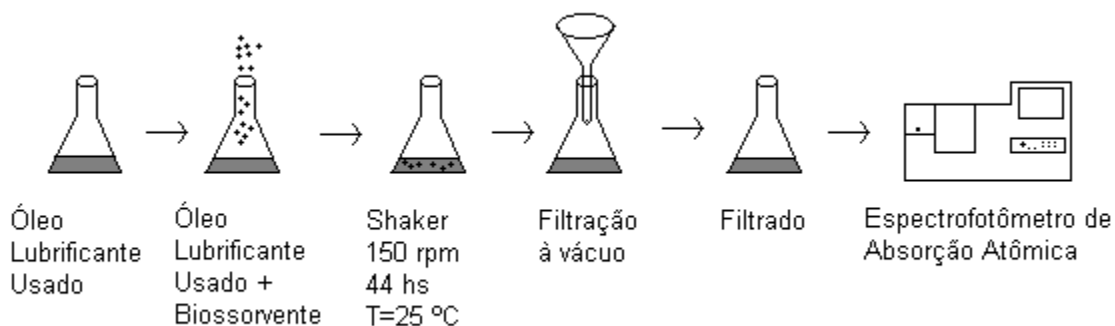


Figura 1. Processo de biossorção de óleo lubrificante usado em alga marinha

3. Resultados

Inicialmente caracterizou-se o óleo lubrificante usado (Tabela 1) e em seguida foram realizados testes de biossorção com o biossorvente protonado e sem protonação para verificar a eficiência do material biossorvente na remoção dos metais pesados citados neste trabalho. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 2 e 3. Os resultados obtidos estão em mg do elemento por kg de amostra (ppm em peso).

Tabela 1. Análise do óleo lubrificante usado

Elemento	Resultado Obtido
Ferro	43,95 mg Fe/Kg
Cobre	3,75 mg Cu/Kg
Chumbo	1,92 mg Pb/Kg
Níquel	1,35 mg Ni/Kg
Cromo	1,25 mg Cr/Kg

Tabela 2. Análise do óleo lubrificante usado após o processo de bioissorção com a alga marinha protonada

Elemento	Resultado Obtido	% de remoção
Ferro	36,20 mg Fe/Kg	17,63
Cobre	3,26 mg Cu/Kg	13,07
Chumbo	1,83 mg Pb/Kg	4,68
Níquel	1,24 mg Ni/Kg	8,15
Cromo	1,25 mg Cr/Kg	0

Tabela 3. Análise do óleo lubrificante usado após o processo de bioissorção com a alga marinha sem protonação

Elemento	Resultado Obtido	% de remoção
Ferro	37,90 mg Fe/Kg	13,76
Cobre	3,38 mg Cu/Kg	9,87
Chumbo	1,66 mg Pb/Kg	13,54
Níquel	1,24 mg Ni/Kg	8,15
Cromo	1,06 mg Cr/Kg	15,20

Pode-se observar que de um modo geral, a alga marinha feofíceia *Sargassum sp* protonada foi mais eficiente na remoção dos metais pesados que estão em maiores concentrações, ou seja, o Ferro e o Cobre. A alga marinha feofíceia *Sargassum sp* sem protonação conseguiu remover melhor os metais que estão em menores concentrações, em particular o Cr e o Pb. Estes resultados demonstram que a alga protonada favoreceu a capacidade de remoção do Fe e Cu quando comparada à sua forma natural. O tratamento ácido da alga marinha favoreceu a remoção destes metais, provavelmente devido a mudanças que provoca nos sítios ativos existentes, uma vez que a protonação reduz a competição por sítios ativos com os metais leves já removidos pelo processo. Atribui-se à protonação o rompimento da membrana que forma a parede celular desta alga marinha, favorecendo o processo de remoção dos metais pesados presentes em maior concentração.

4. Conclusões

De acordo com os dados obtidos pode-se concluir pela caracterização do óleo lubrificante usado, que os teores de Fe, Cu, Pb, Ni e Cr estão dentro da faixa de teores encontrados na literatura. Desse modo é imprescindível a remoção dos metais pesados presentes para a sua reutilização. Verificou-se ainda que o bioissorvente utilizado, alga marinha, foi eficiente no processo de remoção de metais pesados. A alga marinha protonada foi mais eficiente na remoção de Fe e Cu, enquanto que em sua forma natural apresentou maior eficiência na remoção de Pb e Cr. Outro aspecto importante é a seleção do bioissorvente, que neste caso foi escolhido a alga marinha *Sargassum sp*, devido a sua abundância em nossa região.

5. Agradecimentos

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro.

6. Referências

- BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, M. E ADRIAN, D. “A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals”, *Wat. Res.*, vol.33, n.11, p.2469-2479, 1999.
- BARROS JÚNIOR, L. M. Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2001.
- COSTA, A.C.A; GONÇALVES, M.M.M; MESQUITA, L.M.S. e GRANATO, M., “Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica”, *Metalurgia e Materiais* , vol. 51, n.446, p. 872-877, 1995.
- VOLESKY, B. e HOLAN Z.R, “Biosorption of heavy metals”, *Biotechnology Progress*, vol.11, n.3, p.235-250, 1995.
- VOLESKY, B., “Biosorption of heavy metals”, CRC Press, Inc., Boca Raton, Boston, p.396, 1990.
- HAYASHI, A.M. Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001.
- SILVA, A. C. M. Recuperação de óleos isolantes por adsorção. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2000.