

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

DEGRADAÇÃO TÉRMICA, FOTOQUÍMICA E ELETROQUÍMICA DE AROMÁTICOS E DERIVADOS NO RESÍDUO DE ÓLEO LUBRIFICANTE

Thiago Pinotti Segato, Marcelo Macedo Catuta Pécora,
Luiz Henrique Dall'Antonia, Eduardo Di Mauro, Carmen Luisa Barbosa Guedes

Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas,
Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica laflurpe@uel.br
Caixa Postal 6014, CEP 86051-990, Londrina, PR.. Tel./fax (43)33714684
www.uel.br/meioambiente/fotopetro

Resumo – Os resíduos de óleos lubrificantes são perigosos pela toxicidade aos seres vivos. O descarte inadequado pode gerar problemas ambientais, promovendo a contaminação de solos, águas e ar atmosférico. O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação térmica, a fotoquímica e eletroquímica do resíduo de óleo lubrificante utilizado em motores de automóveis. Óleo para motor movido a diesel e seu resíduo foram expostos ao intemperismo físico e químico por períodos de até 100 horas sob luz solar com intensidade de 226 W/m². A degradação térmica e fotoquímica do óleo e do resíduo foi monitorada por espectroscopia de fluorescência no ultravioleta e visível. Redução de 61% na área relativa do espectro do óleo, e 26% do resíduo demonstraram que o processo fotoquímico atuou na degradação de componentes aromáticos do óleo lubrificante e resíduo. Comportamento cinético de primeira ordem ($k_{obs} = 4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) foi observado para a fotodegradação da fração aromática do óleo com elevado peso molecular, cuja fluorescência ocorreu a 420 nm, enquanto que o comportamento cinético para a degradação destes constituintes no resíduo foi de zero ordem ($k_{obs} = 2 \times 10^{-2} \text{ concentração h}^{-1}$). A degradação eletroquímica do resíduo foi investigada utilizando-se método potencioestático com aplicação de potencial controlado (+1,2 V) numa solução eletrolítica em intervalos de até 90 minutos. Ficou comprovada a diminuição de absorvância pelo resíduo quando analisado na região do ultravioleta e visível. A utilização de método fotoquímico e eletroquímico para degradação de componentes aromáticos e polares mostrou-se promissor como alternativa de redução da toxicidade do resíduo.

Palavras-Chave: fotodegradação; fluorescência; aromáticos; método potencioestático; absorvância

Abstract – The residues of lubricating oils are dangerous to the alive organisms due to toxicity. The inadequate discard can generate environmental problems, promoting the contamination of soils, waters and atmospheric air. The objective of this work was to evaluate the thermal degradation, the photochemistry and electrochemistry of the residue of lubricating oil used in motors of automobiles. Oil for motor moved to diesel and its residue were exposed to the physical and chemical weathering for periods of until 100 hours under solar light with intensity of 226 W/m². The thermal and photochemical degradation of the oil and of the residue were monitored by fluorescence spectroscopy in the ultraviolet and visible. Reduction of 61% in the relative area of the oil spectrum, and 26% of the residue demonstrated that the photochemical process acted in the degradation of aromatic components of the lubricating oil and residue. Kinetic behavior of first order ($k_{obs} = 4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$) was observed for the photodegradation of the oil aromatic fraction with high molecular weight, whose fluorescence happened to 420 nm, while the kinetic behavior for the degradation of these constituent ones in the residue was of zero order ($k_{obs} = 2 \times 10^{-2} \text{ concentration h}^{-1}$). The electrochemical degradation of the residue was investigated using potential-static method with application of controlled potential (+1,2 V) in an electrolytic solution in intervals of up to 90 minutes. It was proven the absorbance decrease for the residue when analyzed in the range of the ultraviolet and visible. The use of photochemical and electrochemical methods for degradation of aromatic and polar components was shown promising as alternative of residue toxicity reduction.

Keywords: photodegradation, fluorescence, aromatics, potenciostatic method, absorbance

1. Introdução

Nos países desenvolvidos, a coleta de óleos usados é geralmente tratada como uma necessidade de proteção ambiental. Na França e na Itália, um imposto sobre os óleos lubrificantes custeia a coleta dos mesmos. Em outros países, esse suporte vem de impostos para tratamento de resíduos em geral. Nos Estados Unidos e Canadá, ao contrário do que ocorre no Brasil, normalmente é o gerador do óleo usado quem paga ao coletor pela retirada do mesmo. Entre 1991 e 1993, a ONU financiou estudos sobre a disposição de óleos usados. A principal conclusão foi que a solução para uma disposição segura de óleos lubrificantes usados é o re-refino (reciclagem).

Os óleos lubrificantes estão entre os poucos derivados de petróleo que não são totalmente consumidos durante o seu uso. Fabricantes de aditivos e formuladores de óleos lubrificantes vêm trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir a geração de óleos usados. No entanto, com o aumento da aditivação e da vida útil do óleo, crescem as dificuldades no processo de regeneração após o uso e reduz a capacidade do ambiente para degradar o resíduo em casos de disposição inadequada.

Com o objetivo de buscar alternativas para tratamento do produto após o uso ou remediação de áreas impactadas pelo descarte indevido de óleos lubrificante usados, foram avaliados processos de degradação térmica e fotoquímica do óleo e do resíduo sob condições naturais, assim como, propostas para degradação eletroquímica.

2. Parte Experimental

2.1. Irradiação sob luz solar

Foram preparadas amostras em placas de Petri contendo 35 g do óleo lubrificante para motores a diesel (OLD) ou resíduo do óleo (ROL). As amostras foram classificadas como não-expostas (NE); irradiadas (IRR); e não-irradiadas (NI).

As amostras IRR foram submetidas à luz solar em dias de céu claro, no período entre 9:00 e 15:00 horas, de abril a outubro de 2004.

Todas as amostras foram coletadas para análise em intervalos de 2, 5, 10, 20, 40, 60 e 100 horas, armazenadas em frasco âmbar a uma temperatura de 18°C.

Aliquotas do óleo lubrificante (NE, IRR, NIR) e do resíduo (NE, IRR, NIR) foram diluídas 1:1000 v/v em diclorometano para análise em espectrofluorímetro SHIMADZU modelo RF-5301PC. Os espectros foram registrados de 250 a 800 nm na modalidade synchronous com intervalos de 20 nm entre excitação e emissão, abertura da fenda de 1,5 nm com velocidade rápida de varredura. Células de quartzo foram utilizadas para as análises.

2.2. Aplicação de potencial controlado

Os experimentos de degradação eletroquímica foram conduzidos com aplicação de potencial constante e igual a 1,2V em soluções de cloreto de potássio 0,5M contendo o resíduo do óleo (1 g para 200 mL de solução), utilizando eletrodo de platina. A degradação potencioestática foi monitorada durante 90 minutos, tomando-se alíquotas nos intervalos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos. Os constituintes da cela eletrolítica foram eletrodo de trabalho – níquel, eletrodo auxiliar – placa de platina e eletrodo de referência – Ag/AgCl.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível foram registrados com um espectrofotômetro GENESYS modelo 2 (Thermospectronic) fazendo-se a varredura na faixa de 200 a 800 nm utilizando-se células de quartzo.

Espectros de fluorescência também foram registrados de 250 a 800 nm, na modalidade synchronous com intervalos de 20 nm entre excitação e emissão, abertura da fenda de 1,5 nm e velocidade rápida de varredura. Células de quartzo foram utilizadas para as análises.

3. Resultados e Discussão

3.1. Degradação Térmica e Fotoquímica

O óleo lubrificante guardado no escuro à temperatura ambiente (~ 25°C) não sofreu alteração na sua fração aromática quando monitorado por espectroscopia de fluorescência. Não foi detectada também qualquer alteração na estrutura molecular desta fração quando o óleo foi exposto à ação térmica (~ 40°C) da luz solar.

Na figura 1 aparecem os espectros de fluorescência do óleo lubrificante durante a irradiação sob luz solar com intensidade média de 226 W/m². Pode-se observar picos de emissão correspondentes a hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), polares e asfaltenos que fluorescem desde 300 até 500 nm. Notou-se uma ligeira emissão na faixa de 600 a 750 nm característica da fluorescência de algumas porfirinas. Durante as 100h monitoradas observou-se degradação fotoquímica dos componentes aromáticos do óleo lubrificante através da redução de 61% na área integrada dos espectros de fluorescência.

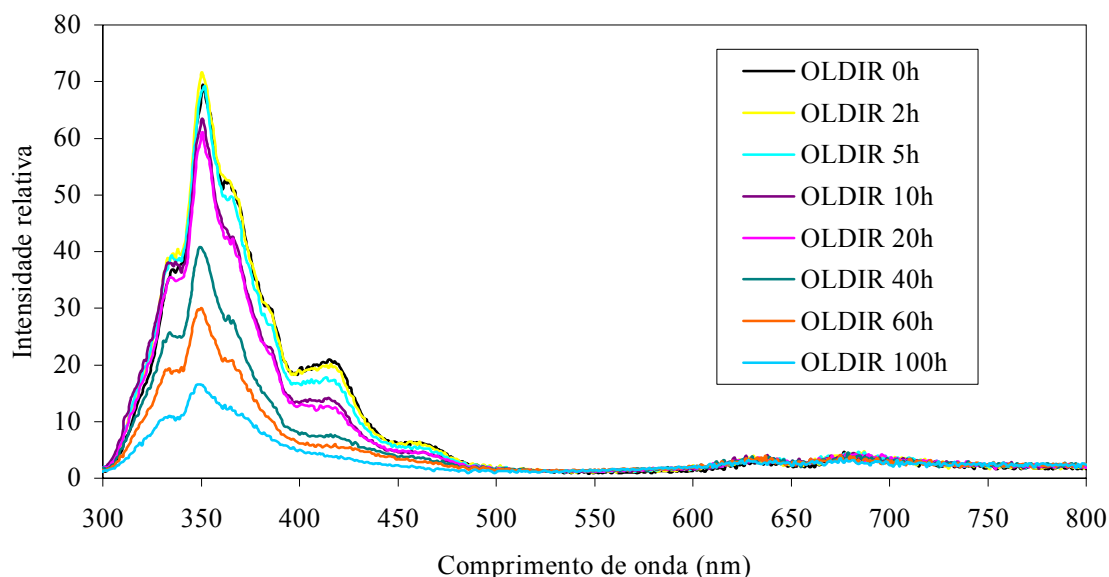


Figura 1. Espectros de fluorescência de óleo lubrificante irradiado sob luz solar.

A fotodegradação do conteúdo de aromáticos de elevada massa molecular no óleo lubrificante que fluoresceu a 420 nm apresentou comportamento cinético de primeira ordem, cuja constante de velocidade foi $k_{\text{obs}} = 4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ (figura 2).

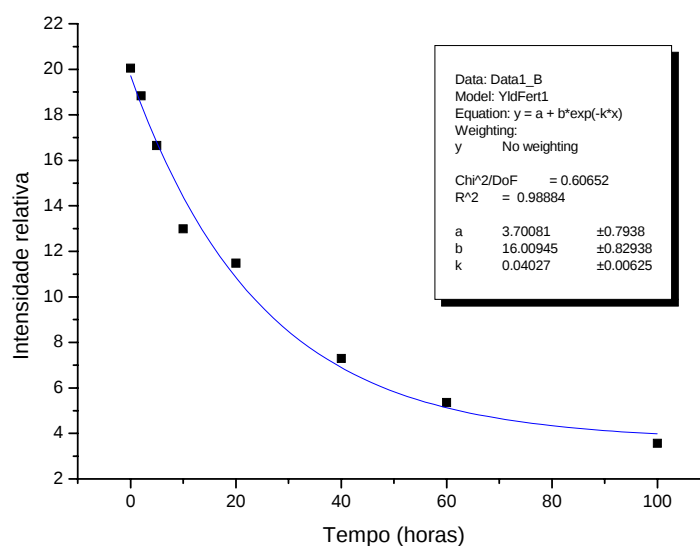


Figura 2. Cinética de redução na intensidade relativa de fluorescência no óleo lubrificante a 420 nm.

Na figura 3 aparecem os espectros de fluorescência do resíduo de óleo lubrificante (ROL) durante o período de irradiação ao Sol. A intensidade relativa de fluorescência no espectro do resíduo foi aproximadamente três vezes menor do que aquela observada para o óleo lubrificante devido provavelmente à deterioração parcial deste óleo durante o uso, tais como a formação de compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), aromáticos polinucleares de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos de degradação, estão presentes no resíduo do óleo, os aditivos que fazem parte da formulação dos lubrificantes, metais (chumbo, cromo, bário e cádmio) resultantes do desgaste dos motores e contaminantes diversos, como água, combustível não queimado, material particulado e outras impurezas, os quais, na sua maioria não são fluorescentes (OLEOS...,2001).

O resíduo que foi guardado no escuro ou exposto à ação térmica da luz solar não sofreu degradação química na estrutura molecular da fração aromática quando monitorado por espectroscopia de fluorescência no ultravioleta e visível.

No período de duas horas da irradiação do resíduo sob luz solar ocorreu um ligeiro aumento na intensidade de fluorescência, provavelmente como consequência da volatilização dos componentes de baixo peso molecular e não fluorescentes, como exemplo, alcanos lineares e ramificados, promovendo aumento na concentração de aromáticos, os

quais são fluorescentes. Após este período de irradiação do resíduo houve diminuição na intensidade relativa de fluorescência dos HPAs, fração polar e asfalteno, devido à degradação fotoquímica do resíduo.

A alteração no perfil de fluorescência do resíduo sob irradiação (figura 3) decorrente da redução de 26% na área dos espectros pode ser explicada através do mecanismo da fotodegradação de HPAs via oxigênio singlete, que leva ao rompimento da conjugação π no sistema aromático (ASPLER et al., 1976).

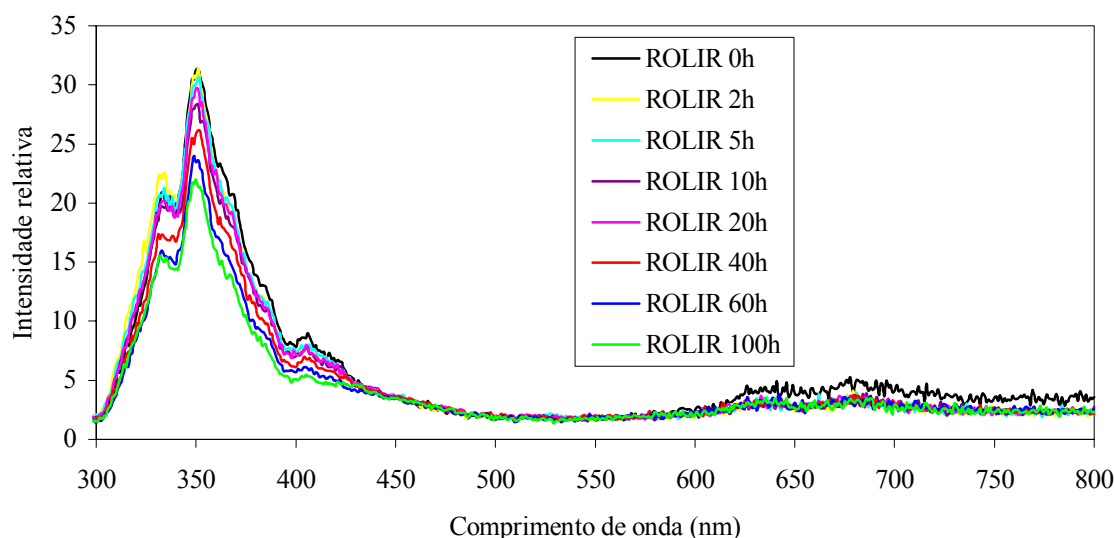


Figura 3. Espectros de fluorescência do resíduo de óleo lubrificante irradiado sob luz solar.

No resíduo de óleo lubrificante, a degradação dos constituintes aromáticos de elevada massa molecular, que fluorescem com o máximo de intensidade relativa a 420 nm, apresentou comportamento cinético de zero ordem com constante de velocidade $k_{\text{obs}} = 2 \times 10^{-2}$ concentração h^{-1} (figura 4).

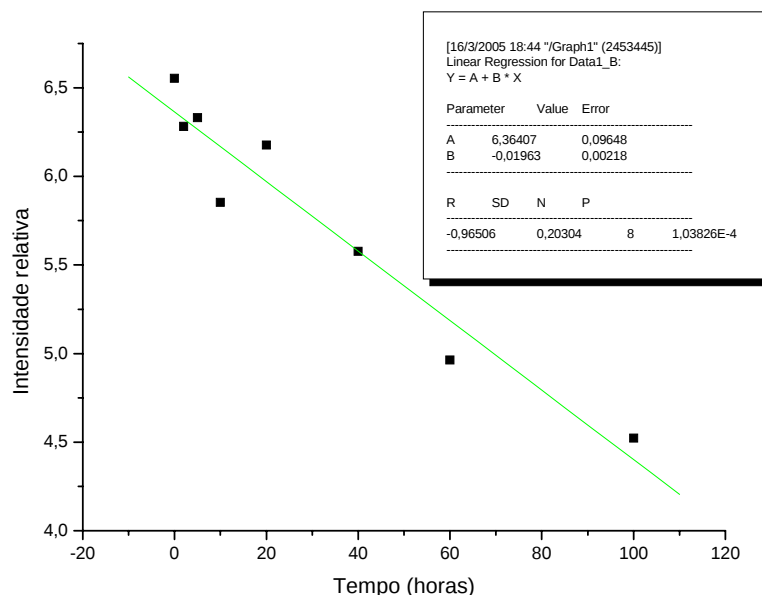


Figura 4. Cinética de redução na intensidade relativa de fluorescência no resíduo de óleo lubrificante a 420 nm.

A diminuição na intensidade relativa de fluorescência observada durante a irradiação do óleo lubrificante e resíduo, se deve a formação do oxigênio singlete que reage com HPAs e prossegue a reação com a fotólise do endoperóxido através da quebra homolítica da ligação O-O, conduzindo a uma variedade de produtos com diferentes propriedades fluorescentes (figura 5).

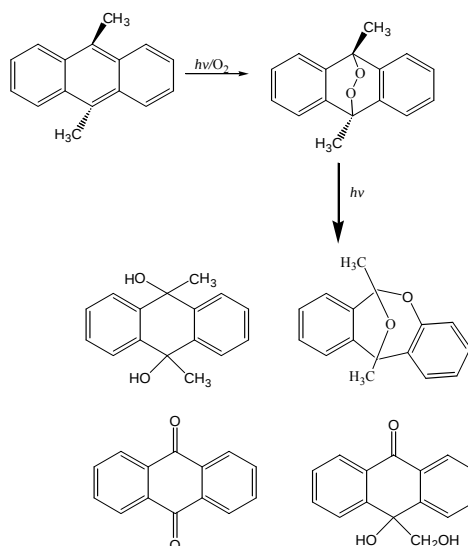


Figura 5. Fotodegradação de HPAs com formação de produtos da fotólise do endoperoxído (ASPLER et al., 1976).

A redução na intensidade de fluorescência do óleo lubrificante ou resíduo também pode ser decorrente da fotodimerização de certos poliaromáticos (figura 6).

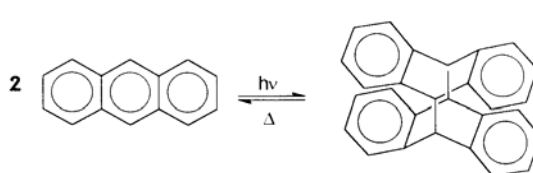


Figura 6. Mecanismo de fotodimerização de poli-aromáticos (GUEDES, 1998).

Outra possibilidade para também explicar a redução de fluorescência é a presença de uma fração polar no óleo e resíduo, com emissão característica na faixa entre 400 e 450 nm, devido à presença de heteroátomos principalmente o enxofre que pode ser facilmente oxidado (figura 7) quando exposto ao intemperismo, alterando assim a fluorescência do material analisado.

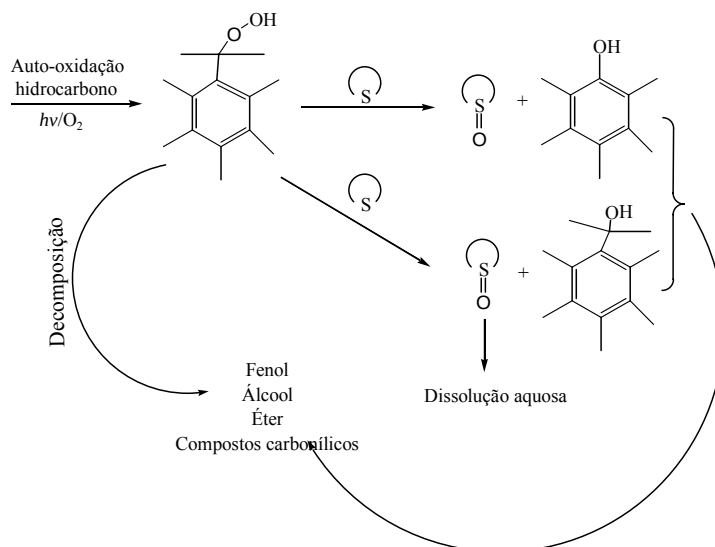


Figura 7. Processo de oxidação de tiociclanos (BURWOOD e SPEERS, 1974)

3.2. Degradação Potenciostática do Resíduo de Óleo Lubrificante

3.2.1. Análise através de Absorção Eletrônica no Ultravioleta e Visível

Os espectros de absorção do resíduo após aplicação do potencial controlado em diferentes intervalos de tempos demonstraram intensa redução na absorvância na região do ultravioleta e visível (figura 8). A degradação eletroquímica do resíduo na solução eletrolítica ocorreu devido à deterioração do material, ou seja, ocorreu uma diminuição na

concentração de componentes do resíduo responsáveis pela absorção na região de 210 nm, banda característica da transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos fenólicos e carboxílicos (MONTHEO et al., 2000) presentes no óleo após o uso.

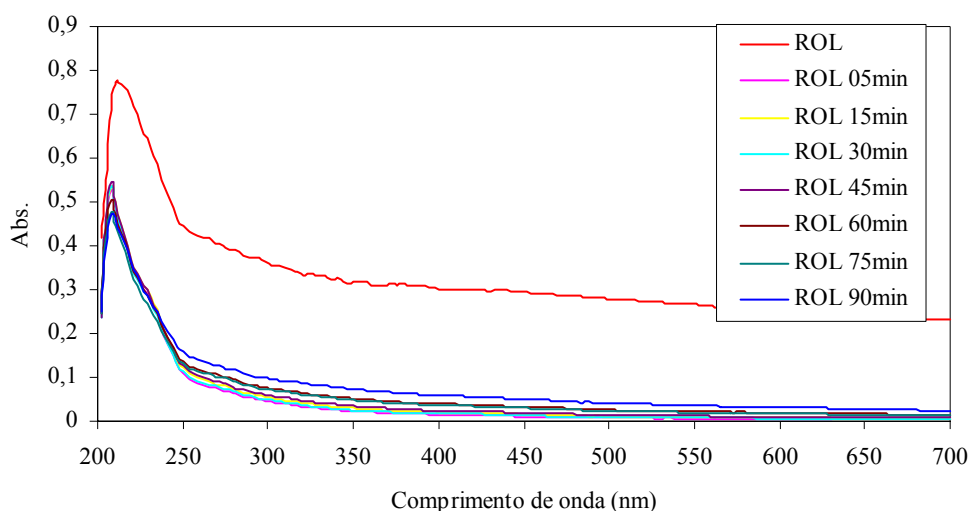


Figura 8. Espectros de absorção do resíduo de óleo lubrificante após aplicação de potencial controlado.

3.2.2. Análise através de Espectroscopia de Emissão por Fluorescência

Os espectros de fluorescência obtidos a partir da solução eletrolítica mostraram um único pico com máximo a 300 nm, representativo de compostos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno). Isto se deve ao fato que estes componentes do resíduo possuem maior solubilidade em água quando comparados a outros compostos fluorescentes presentes no óleo lubrificante após o uso. Não foi observada nos espectros de fluorescência qualquer modificação química na fração aromática do resíduo solúvel quando submetido à aplicação de potencial, nem mesmo alteração na solubilidade da fração aromática constituinte do resíduo.

4. Conclusão

As intensidades relativas de fluorescência observadas nos espectros confirmaram a perda de componentes aromáticos do óleo lubrificante para motores a diesel decorrente das condições de uso nos automóveis.

A irradiação sob luz solar promoveu a degradação química da fração aromática presente no óleo lubrificante para motor a diesel e no resíduo. A degradação fotoquímica da fração aromática de alto peso molecular no resíduo ocorreu duas vezes mais lenta que no óleo lubrificante básico, indicando que estes componentes são mais refratários no ambiente após a utilização do lubrificante.

A aplicação de potencial controlado numa solução eletrolítica contendo o óleo lubrificante queimado promoveu a degradação química do resíduo, diminuindo a sua absorvância na região do ultravioleta e visível.

O emprego de método fotoquímico e eletroquímico para degradação de componentes aromáticos e polares mostrou-se promissor como alternativa de redução da toxicidade do resíduo.

5. Agradecimentos

PETROBRAS, Divisão de Transporte da Prefeitura do Campus da UEL e Pró-Reitoria de Extensão da UEL.

6. Referências

- ASPLER, J., CARLSSON, D. J., WILES, D. M. Initiation of polypropylene photooxidation. 1. Polynuclear aromatic compounds. *Macromolecules*, v. 9, n. 5, p. 691-695, 1976.
- BURWOOD, R., SPEERS, G. C. Photo-oxidation as a factor in the environmental dispersal of crude oil. *Estuarine Coastal Marine Science*, v. 2, p. 117-135, 1974.
- GUEDES, C. L. B. Intemperismo fotoquímico de petróleo sobre água do mar: estudo do processo natural e efeito da adição da tetrafenilporfina. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
- MONTHEO, A. J., PINHEDO, L. Electrochemical degradation of humic acid. *The Science of Total Environment*, v. 256, p. 67-76, 2000.
- ÓLEOS lubrificantes. Revista Meio Ambiente Industrial, v. 6, n. 30, maio/junho 2001. Disponível em: <<http://www.meioambienteindustrial.com.br>> Acesso em: 26 jul. 2004.