

BIOSSORÇÃO DO FERRO PRESENTE EM ÓLEO LUBRIFICANTE USADO PELO *SARGASSUM SP*

Albina S. Moreiral¹ (UFRN), Márcia M. L. Duarte² (UFRN), Gorete R. Macedo³ (UFRN), Júlio Nandenha⁴ (UFRN)

^{1,2,3,4}Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Campus Universitário – CEP: 59072-970 – Natal – RN – Brasil
Telefone: (xx-84) 3215-3769 Ramal 214 – Fax: (xx-84) 3215-3770
albina@eq.ufrn.br

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. 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, 1995). O termo biossorção é definido como um processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso. O presente trabalho propõe-se a avaliar a remoção de metais pesados de óleo lubrificante automotivo descartado através do processo de biossorção, em que a eficiência do processo e a possibilidade de aplicação da alga marinha do gênero *Sargassum sp* serão estudadas. A caracterização do óleo e o estudo cinético do Fe serão também apresentados. Os parâmetros que influenciam o processo de biossorção, tal como temperatura, velocidade de agitação e a relação matéria orgânica/biossorvente foram estudados através do planejamento fatorial 2⁴ com ponto central. Através dos resultados obtidos observou-se que o Ferro encontra-se em maior concentração em relação a outros metais presentes na amostra, como por exemplo, o Cobre. O resultado obtido da curva cinética demonstrou que o tempo de contato necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio foi de 10 horas. As análises de importância estatística das variáveis de entrada e das suas interações na variável de resposta foram feitas mediante a avaliação das curvas de nível e diagrama de pareto, obtidos mediante o uso do software “Statistica for Windows”, versão 6.0. Os resultados mostraram que foi possível então obter-se uma função que traduz o nível de influência de cada uma das variáveis sobre a resposta.

Biossorção, Óleo Lubrificante Usado, Ferro, Sargassum sp

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, anualmente, são descartados aproximadamente 400.000 m³ de óleos usados, oriundos da lubrificação automotiva e industrial. Esse resíduo apresenta diversos metais como Fe, Mn, Cu, Zn, etc., provenientes do desgaste do motor. A degradação ambiental causada pela crescente geração de resíduos e a complexidade dos novos tipos de compostos industrializados, que nem sempre são biodegradáveis, têm requerido o desenvolvimento de novas tecnologias que minimizem a quantidade de poluentes dispostos no meio ambiente. O uso de algas na captura de metais pesados utilizando o processo de biossorção tem se mostrado uma das alternativas possíveis para o tratamento de efluentes. A alga marinha tem como vantagens básicas: baixo custo, disponibilidade, alta capacidade de absorção de metal pesado e grande facilidade de separação do metal-alga para a reutilização da mesma em novos ciclos (Muraleedharan et al., 1991).

O acelerado desenvolvimento industrial conduziu a comunidade científica à procura de novas técnicas de prevenção e controle da poluição, tentando oferecer, ou recuperar, ao homem a possibilidade de uso de muitos recursos naturais. No Brasil, o déficit de tratamento de efluentes e, conseqüentemente, o impacto sobre o meio ambiente, a saúde e a qualidade de vida da população, não deixa dúvidas quanto à necessidade de pesquisar e aplicar técnicas de baixo custo na implantação de resíduos líquidos e sólidos.

Este trabalho tem por objetivo estudar alternativas para a remoção de metais pesados presentes em óleos lubrificantes usados. Esta aplicação é uma inovação tecnológica, uma vez que são encontrados mais facilmente na literatura, estudos aplicados a sistemas aquosos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A capacidade de certos microrganismos concentrar metais pesados é bem conhecida, entretanto, somente durante as duas últimas décadas é que os microrganismos estão sendo usados como uma alternativa para a remoção e recuperação de metais. O termo “biossorção” é definido como um processo no qual sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso (Muraleedharan, Iyengar e Venkobachar, 1991).

O principal atrativo da biossorção é o baixo custo associado a um bom desempenho de remoção; materiais naturais abundantes ou resíduos de processos industriais podem ser usados como biossorbentes com desempenho comparável àquele de resinas de troca iônica (Cossich, 2000).

Em trabalhos mais recentes, como o de Kratochvil et al. (1997), sobre a remoção de Cu^{+2} através da biossorção em colunas de leito fixo de *Sargassum fluitans*, foram feitos estudos de equilíbrio do processo através de isotermas de troca iônica e a predição da dinâmica da coluna foi proposta pelo modelo de troca iônica.

Foi observado em estudos recentes realizados, por Crist et al. (1994) e Fourest e Volesky (1996), que o principal mecanismo do processo de biossorção através de algas marinhas é a troca iônica. Isso possibilita o desenvolvimento de novos modelos capazes de prever com sucesso não apenas os ciclos de adsorção e dessorção, mas também a influência das cadeias iônicas na ligação dos metais na estrutura do biossorbente.

Pode-se observar através da literatura que muitos estudos foram realizados utilizando o processo de biossorção em sistemas aquosos, por isso, surgiu o interesse em estudar a biossorção aplicado a sistemas orgânicos, uma vez que na literatura não existem tais pesquisas.

3. METODOLOGIA

3.1 Análise do óleo lubrificante usado

As amostras do óleo foram analisadas após sua queima e digestão ácida com completa solubilização das cinzas. A análise deu-se por meio da Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), em um espectrofotômetro da Varian modelo AA 12/1475 Gemin.

3.2 Biossorbente

A alga marinha foi coletada na praia de Areia Preta em Natal no período de abril e após a coleta foi congelada em sacos plásticos até serem transportadas ao 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 foram secas em estufa à temperatura de 60 °C por um período de 12 horas. Nos ensaios realizados neste trabalho, todo o material biossorbente usado foi protonado com HCl. Realizou-se a protonação para se remover metais leves, tais como Na, Ca e Mg, presentes na sua estrutura. A protonação foi realizada por lavagem de 15 g de alga marinha seca a temperatura de 60 °C em 400 mL de HCl em duas concentrações 0,06 M e 0,1 M por 3 horas, sob agitação, à temperatura ambiente. Após este tempo, as amostras de alga marinha foram lavadas com água destilada até o pH atingir o valor de 4,5, quando então foram secas novamente à temperatura de 60 °C por 12 horas (Hayashi, 2001). Após a secagem, as amostras foram pulverizadas e armazenadas em recipientes herméticos, evitando o contato com o ar, pois se trata de um material altamente higroscópico.

3.3 Ensaios de biossorção

A metodologia usada nos ensaios experimentais consistiu no uso de frascos de Erlenmeyer 1000 cm³ contendo 500 cm³ de óleo lubrificando descartado e 0.5 g de biomassa. Os ensaios foram realizados a uma temperatura constante de 25°C. A biomassa foi colocada em contato com o óleo lubrificando em agitação constante em Shaker rotacional a 200 rpm. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas e valores médios eram usados nas análises dos resultados. A quantidade de ferro absorvida pela biomassa (q) e a eficiência de biossorção (E) pode ser calculado usando equações 1 e 2, respectivamente:

$$q = \left(\frac{C_i - C_f}{m} \right) * V \quad (1)$$

$$E = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que: C_i e C_f são as quantidades iniciais e finais de ferro, na fase óleo, em miligramas; m é o peso seco de biomassa, em gramas e V é o volume de óleo. A Figure 1 ilustra o procedimento experimental usado no processo de bioissorção.

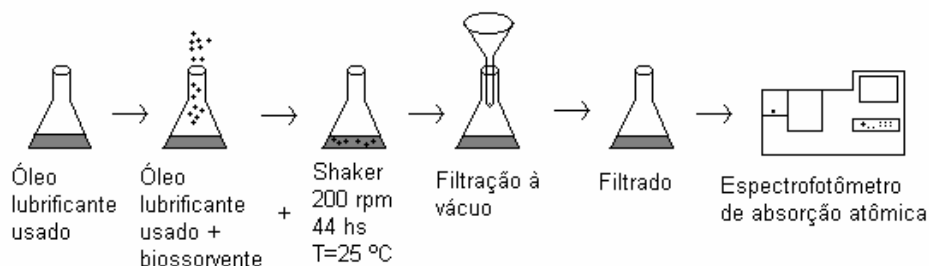


Figura 1: Sistema experimental para o processo de bioissorção com óleo lubrificante usado.

3.4 Cinética de bioissorção

A cinética de bioissorção de ferro através de sp de *Sargassum* sp. foi avaliado em frascos de Erlenmeyer 1000 cm³ contendo 500 cm³ de óleo lubrificante usado e aproximadamente 0.5 g de biomassa. O sistema foi deixado em Shaker rotacional a 200 rpm. Amostras de óleo foram retiradas a diferentes intervalos de tempo, filtradas em papel de filtro quantitativo (12.5-cm e 8 - poros de m) e analisadas através de um espectrofotômetro de absorção atômica.

3.5 Planejamento Experimental

Para avaliar a influência dos fatores velocidade de agitação, temperatura, quantidade de biomassa e concentração do ácido clorídrico na protonação, foi utilizado um planejamento fatorial completo 2⁴ com triplicata no ponto central. Os níveis avaliados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Fatores estudados

Fatores	Níveis		
	(-)	(0)	(+)
Velocidade de agitação (AGIT) (rpm)	200	300	400
Temperatura (TEMP) (°C)	30	35	40
Quantidade de biomassa (BM) (g)	0,2	0,6	1,0
Concentração de HCl na protonação (HCl) (mol/L)	0,06	0,08	0,1

4. RESULTADOS

A caracterização do óleo lubrificante usado consistiu na identificação das partículas de metal e as concentrações correspondentes. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização do óleo lubrificante usado

Element	Concentration / ppm
Fe	43.95
Cu	3.75
Pb	1.92
Ni	1.35
Cr	1.25

Pode-se observar que o ferro é o metal em maior concentração seguido pelo cobre, níquel e cromo. Por apresentar maior concentração o Ferro (Fe) é objeto de estudo desse trabalho.

O estudo cinético do processo de remoção do ferro e do cobre pelo *Sargassum* sp. foi realizado com o propósito de se observar a evolução do processo até o sistema atingir o equilíbrio e assim se estabelecer o tempo necessário. Os ensaios foram realizados em um shaker rotativo a 25 °C e 200 rpm utilizando 0,5 g do bioissorvente e 500 mL de óleo lubrificante usado. A bioissorção do ferro em função do tempo é apresentada na Figura 2, na qual a concentração do Ferro refere-se à fase óleo.

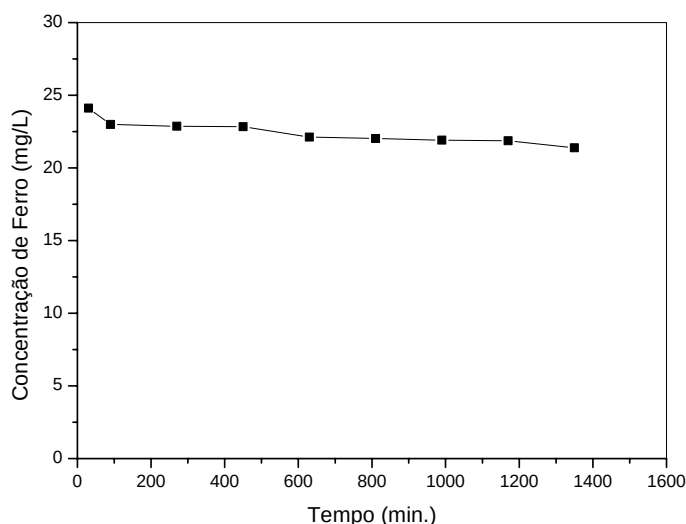


Figura 2: Cinética de bioissorção do Ferro pelo *Sargassum* sp.

A concentração do Ferro no óleo diminui significando que a bioissorção aumenta com o tempo de contato e atinge o equilíbrio após aproximadamente 10 horas. O tempo necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido é função de vários fatores, entre eles o tipo de biomassa (quantidade e tipos de sítios ativos envolvidos na bioissorção), tamanho e forma da biomassa (ativa ou inativa, livre ou imobilizada), além do material envolvido no sistema de bioissorção.

A análise do planejamento experimental foi realizada através do pacote computacional “STATISTA for Windows”, versão 6,0. As análises de importância estatística das variáveis de entrada e das suas interações na variável de resposta foram feitas mediante a avaliação dos resultados dos efeitos principais e de interação, das curvas de nível e do diagrama de Pareto.

A Figura 3 apresenta o gráfico de Pareto, para a remoção do ferro. A magnitude de cada efeito na Figura 2 é representada pelas colunas e linha transversal às colunas correspondente ao valor de $p = 0,05$, indicando a magnitude do efeito para ter significado estatístico.

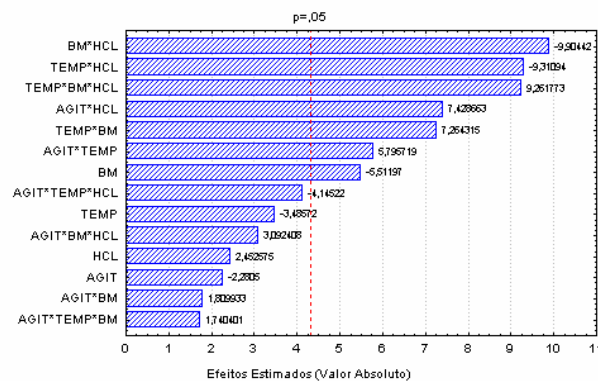


Figura 3 Gráfico de Pareto para o Ferro

Analisando-se o gráfico de Pareto pode-se observar que para um nível de confiança de 95%, o efeito da quantidade de biomassa (BM) e os efeitos de interação: BM*HCL, TEMP*HCL, TEMP*BM*HCL, AGIT*HCL, TEMP*BM e AGIT*TEMP foram estatisticamente significativos. O gráfico dos valores preditos versus valores experimentais, para a remoção de ferro está apresentado na Figura 4.

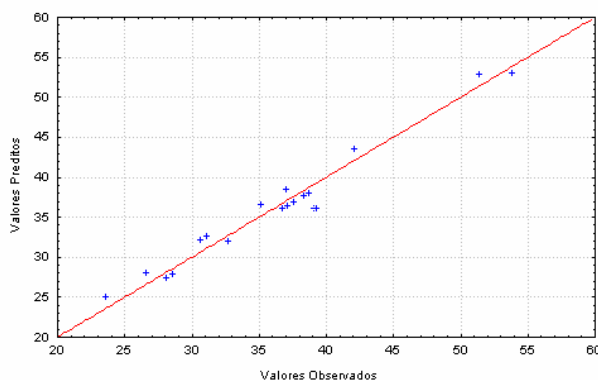


Figura 4: Valores preditos em função dos valores observados para a remoção de Ferro

Constata-se que os valores experimentais aproximam-se satisfatoriamente dos valores preditos.

A Figura 5 mostra a capacidade de remoção (eficiência) em função da agitação e temperatura para a remoção de Ferro.

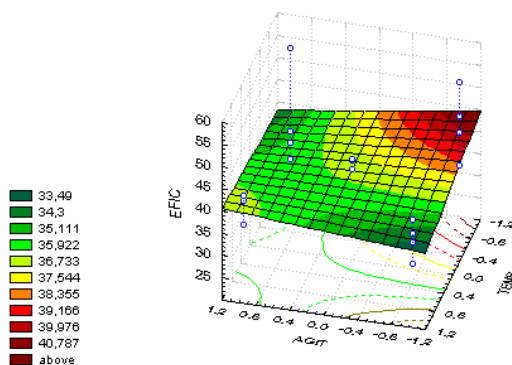


Figura 5: Capacidade de remoção (eficiência) em função da agitação e temperatura para a remoção de Ferro

Verifica-se através da Figura 5 que as maiores eficiências foram obtidas para a agitação e temperatura próximas de seus níveis mínimos. Uma agitação menos vigorosa facilita o processo tanto em termos do tempo de contato como da remoção do Fe, aumentando a eficiência.

A Figura 6 apresenta a capacidade de remoção em função da quantidade de biomassa (BM) e da concentração de HCl na protonação para a remoção de Ferro.

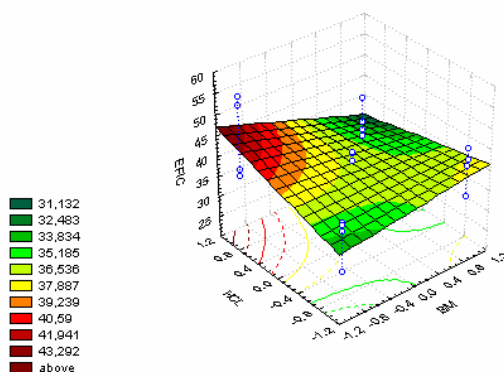


Figura 6: Capacidade de remoção (eficiência) em função da quantidade de biomassa e concentração de HCl na protonação para o Ferro

Observa-se na Figura 6 que as maiores eficiências foram obtidas para a quantidade de biomassa em seu nível mínimo e a concentração de HCl em seu nível máximo. O efeito da concentração de HCl, liberando os sítios ativados da biomassa, supera o efeito do aumento da quantidade de biomassa para disponibilizar mais sítios não liberados.

5. CONCLUSÃO

A cinética de bioabsorção do Ferro pelo *Sargassum* sp. é relativamente rápida. O tempo de contato de 10 horas foi suficiente para que o equilíbrio fosse atingido.

O planejamento experimental aplicado ao processo de remoção do Ferro em óleo lubrificante usado, por meio do bioabsorvente *Sargassum* sp, mostrou que todos os fatores estudados foram significativos, destacando a temperatura como o fator mais importante.

A análise das superfícies de resposta levou a concluir que o efeito da temperatura supera o da agitação na eficiência da remoção do Ferro. O aumento da agitação só é significativo a temperaturas mínimas.

A protonação com o HCl libera sítios ativos da biomassa, melhorando o processo de remoção do Fe. Observou-se que o efeito do aumento da concentração do HCl supera o do aumento da quantidade de biomassa para o processo em estudo.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- COSSICH, E. S.. Biossorção de cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp. Tese (Doutorado) – Universidade de Campinas, Campinas, 2000.
- CRIST, R.H.; MARTIN, J.R.; CARR, D.; WATSON, J.R. CLARKE, H.J. e CRIST, D.R., “Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange in adsorption models and reassessment of Scatchard plots; ions exchange reates and equilibria compared with calcium alginate”, *Environmental Science & Technology*, v.28, p.1859-1866, 1994.
- FOURESTE, E. e VOLESKY, B. “Contribution or suphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*”, *Environmental Science & Technology*, v.30, p.277-282, 1996.
- KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, v.16, p.291-300, 1998.
- LOBATO, A. K. C., Estudo da produção de biossurfactantes por microrganismos isolados de poço de petróleo. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, RN Brasil, 2003.
- MURALEEDHARAN, T.R.; IYENGAR, L.I. e VENKOBACHAR, C., “Biosorption: as attractive alternative for metal removal and recovery”, *Current Science*, v.61, n.6, setembro, p.379-385, 1991.

BIOSORPTION FROM THE PRESENT IRON IN LUBRICATING OIL USED BY THE *SARGASSUM* SP

The deposition from metal weighed in the ground and in aquatic environments is a growing phenomenon made a list to the industrial processes, whose production it has been increasing in the significant form to pay attention to the great current demand. These metal compounds are easily incorporated to determined ecosystems, be through microorganisms, be for organic and inorganic fractions of the ground or sediments, varying in accordance with the concentration of the metal in the ecosystem. So return necessarily minimize the destructive effects of the dispersal of these compounds in the environment through the treatment of effluent rich industrialists in heavy metal, looking or to immobilize the harmful potential of the constituent elements, or to move them for a possible reuse like raw material in industrial appropriate sectors, or I still destroyed them (Volesky, 1995). The term biosorption is defined as a process in which solids of natural origin or his derivatives are used in the retention from heavy metal of an aqueous environment. The present work is proposed to automotive discarded through the process value the removal from heavy metal of lubricating oil of biosorption, in what the efficiency of the process and the possibility of application of the sea seaweed of the type *Sargassum* sp will be studied. The characterization of the oil and the kinetic study of they will be presented Faith also. The parameters that influence the process of biosorption, such as temperature, speed of agitation and the relation matter organic/biosorbente were studied through the Experimental Design 2⁴ with central point. Through the obtained results it was noticed that the Iron is in bigger concentration regarding other present metal in the sample, I eat for example, the Copper. The obtained result of the kinetic curve demonstrated that the time of necessary contact so that the system reached the balance was 10 hours. The analyses of statistical importance of the variables of entry and of his interactions in the variable of stake were done by means of the evaluation of the curves of level and diagram of pareto, obtained by means of the use of the software “Statistica for Windows, version 6.0”. The results showed that it was possible then to be obtained a function that translates the level of influence of each one of the variables on the answer.

Biosorption, Used lubricating oil, Iron, Sargassum sp

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.