



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

TRATAMENTO DE ÓLEO DE CORTE PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO
AVANÇADA POR RADIAÇÃO IONIZANTE

Celina Lopes Duarte
Manoel Nunes Mori
João Batista Baumgartner

PRÓXIMA

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



TRATAMENTO DE ÓLEO DE CORTE PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA POR RADIAÇÃO IONIZANTE

Celina Lopes DUARTE², Manoel Nunes. MORI³, João Batista BAUMGARTNER⁴
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900, São Paulo, SP, Brasil
clduarte@net.ipen.br

Nos processos metalúrgicos de fabricação de transmissões para veículos, são utilizadas grandes quantidades de óleo de base mineral (derivada do petróleo). Esses óleos recebem aditivos (gorduras animais, conservantes, protetores, bactericidas, etc.), dando origem aos óleos de corte integral, lubrificante e hidráulico, com formulação e usos diferenciados. Em virtude do elevado volume deste óleo gerado como efluente industrial, várias iniciativas vem sendo tomadas com o objetivo de redução do volume como a reciclagem e ou tratamento para deposição final. Em virtude da elevada toxicidade deste óleo as técnicas de tratamento apresentam baixa eficiência tanto, na separação água/óleo como na degradação dos contaminantes orgânicos. O processo de oxidação avançada com radiação ionizante têm demonstrado alta eficiência na destruição de compostos orgânicos pela ação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidante e radicais livres redutores ($\cdot\text{H}$ e e_{aq}). Com o objetivo de avaliar a eficiência deste processo no tratamento de óleo de corte, realizou-se um estudo preliminar processando o efluente de óleo de corte com radiação gama utilizando uma fonte tipo *Gammacell*, calibrada com dosímetro tipo *Frick*. As doses absorvidas variaram de 1,0kGy a 100kGy e após a irradiação foram realizadas as análises de carbono orgânico total, espectrofotometria e cromatografia a gás associada a espectrometria de massas. Os resultados demonstraram que houve um clareamento global do efluente conforme as doses aumentaram, assim como a degradação de todos os compostos orgânicos presentes principalmente o butoxietanol e xilitol, presentes em concentrações mais elevadas que os demais compostos orgânicos.

PALAVRAS-CHAVE

Oleo de corte, radiação ionizante, poluentes orgânicos, tratamento de efluente

2-Farmacêutica Bioquímica, Doutora - IPEN-CNEN/SP clduarte@net.ipen.br

3- Químico- Pós-Graduando - IPEN-CNEN/SP mnmori@net.ipen.br

4- Engenheiro de Materiais, Doutor - PCE/CEMA/UFSCar

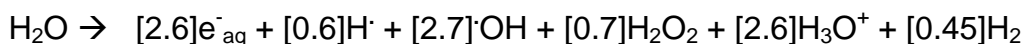
INTRODUÇÃO

No processo de fabricação de transmissões para veículos, são utilizadas grandes quantidades de óleo de base mineral (derivada do petróleo). Esses óleos recebem aditivos (gorduras animais, conservantes, protetores, bactericidas, etc.), dando origem aos óleos de corte integral, lubrificante e hidráulico, com formulação e usos diferenciados. Os óleos de corte integral têm a função de lubrificação, resfriamento e garantia do acabamento desejado na superfície das peças durante o processo de usinagem. Os óleos lubrificante e hidráulico são utilizados nas máquinas e equipamentos que produzem as peças.

Em 2.002, por exemplo, somente uma empresa consumiu cerca de 21.500 toneladas de aço-liga, 554.000 litros de óleo de corte integral e 370.000 litros de óleos hidráulico e lubrificante e foram reciclados 49.000 litros de óleo de corte e 22.000 litros de óleos hidráulico e lubrificante. Até 1.985, os óleos usados e descartados, devido à contaminação ou perda de ação, eram vendidos para empresas que os reutilizavam em seus processos, porém, esta destinação não era garantida, em função da flutuação de oferta e demanda dos óleos no mercado, o que fazia com que as empresas, por vezes, tivessem que armazenar e gerenciar grandes quantidades de óleos usados. Ações com vistas à disposição adequada e à reciclagem de óleos lubrificantes usados, foram regulamentadas pela Resolução CONAMA No. 9, de 31/08/93 [2].

A tecnologia nuclear tem sido usada na proteção e conservação do meio ambiente, seu emprego na destruição de compostos orgânicos tóxicos presentes em amostras ambientais, água potável, remediação de solos e efluentes industriais têm sido objeto de estudo de vários autores no Brasil e no mundo [3,4,5,7].

A radiólise dos compostos orgânicos pode se dar pela interação direta da radiação ionizante na molécula ou pela interação indireta com os produtos da radiólise da água. A ação direta da radiação é insignificante mesmo em casos de concentrações altas do pesticida. Na radiólise indireta a molécula do composto reage com os radicais e^-_{aq} , H^\cdot , OH^\cdot e o produto molecular H_2O_2 que são formados na seguinte proporção [6].



Dos produtos formados, as espécies mais reativas são o radical hidroxila oxidante (OH^\cdot), o elétron aquoso redutor (e^-_{aq}) e o átomo de hidrogênio (H^\cdot). Assim, os processos químicos básicos vão se dar pela reação com estas três espécies.

O presente trabalho tem por objetivo apresentar os estudos preliminares de avaliação da eficácia do processamento por radiação ionizante na decomposição dos compostos orgânicos presentes no efluente do óleo de corte.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente estudo, amostra de efluente de óleo de corte obtida de indústria metalúrgica foi caracterizada quimicamente[1], antes e após o processamento por irradiação gama.

Processamento

Amostra de efluente de óleo de corte foi irradiada com gama utilizando uma fonte tipo *Gammacell* calibrada com dosímetro tipo *Frick*, com taxa de dose de 4,19 kGy/h e variação de 1,7%. As doses absorvidas foram de 1,0kGy; 2,5kGy; 5,0kGy; 10,0kGy; 15kGy; 20kGy; 25kGy; 50kGy e 100 kGy.

Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de COT foram realizadas diretamente nas amostras, utilizando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total, TOC modelo 5000 da Shimadzu Co.

Compostos Orgânicos

As análises qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos presentes antes e após a irradiação foram realizadas, após extração com pentano, no Cromatógrafo a Gás associado ao Espectrômetro de massa GC-MS, modelo QP5000 da Shimadzu Co, nas condições seguintes:

- coluna DB-5 capilar de sílica fundida, com dimensões de 30 m x 0,32 μm DI e 0,25 μm de espessura de filme, J&W Scientific, Folsom, CA, USA;
- Hélio com grau de pureza 5.0 analítico, como gás de arraste, com pressão 100,0 kPa;
- operação do detector de massa em modo de impacto de elétron (EI), usando 1,50 kV de voltagem de ionização e temperatura de 250⁰C;
- temperatura da interface GCMS ajustada para 240⁰C;
- as análises realizadas em modo contínuo (SCAN);
- volume de injeção de 1 μL .

Espectrofotometria

As análises espectrofotométricas foram realizadas, com o objetivo de avaliar o clareamento global das amostras, no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu Co., modelo UV-1601, em modo de varredura, no comprimento de onda variando de 300 nm a 700 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da amostra antes do processamento por irradiação mostrou a presença de vários compostos orgânicos de estrutura complexa, os presentes em mais altas concentrações foi o 2-butoxi etanol, que é o composto identificado com o número 3 no espectro cromatográfico apresentado na Figura 1, os outros são moléculas de massa molecular elevada, maior que 200 como o ácido esteárico e ácido-benzeno-dicarboxílico; identificados com os números 5 e 6, respectivamente.

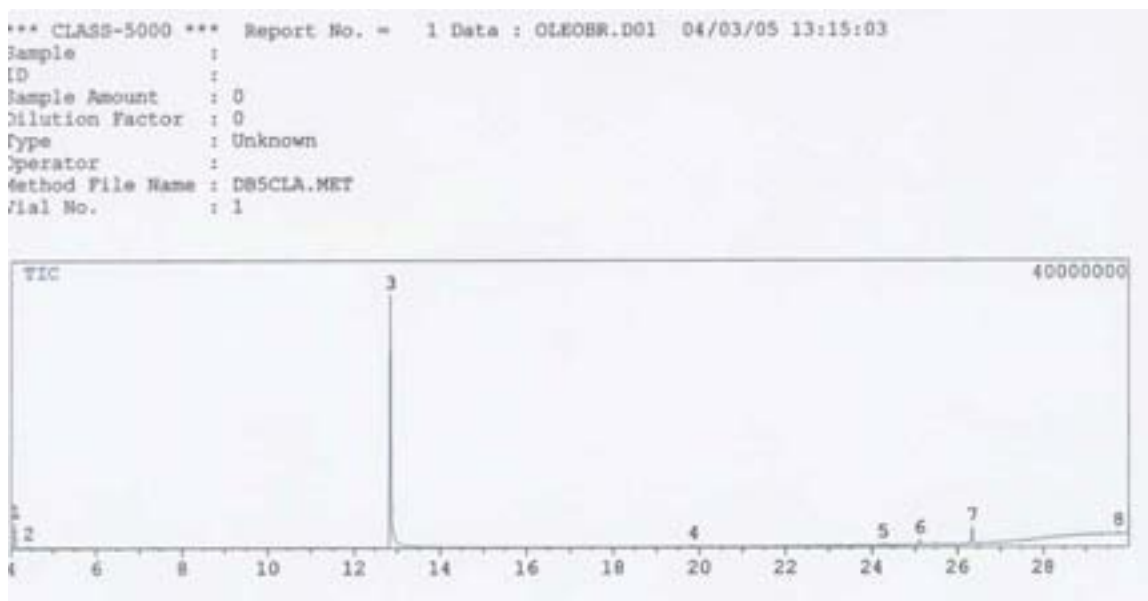


FIGURA 1 – Cromatograma com os principais compostos orgânicos identificados na amostra de óleo de corte

Como principal composto orgânico presente na amostra, a concentração relativa de 2-butoxietanol foi avaliada em relação à dose absorvida,

apresentando uma decomposição de cerca de 50% com dose de 25 kGy e mais que 80% com dose de 50 kGy, como pode ser observado no gráfico da Figura 2.

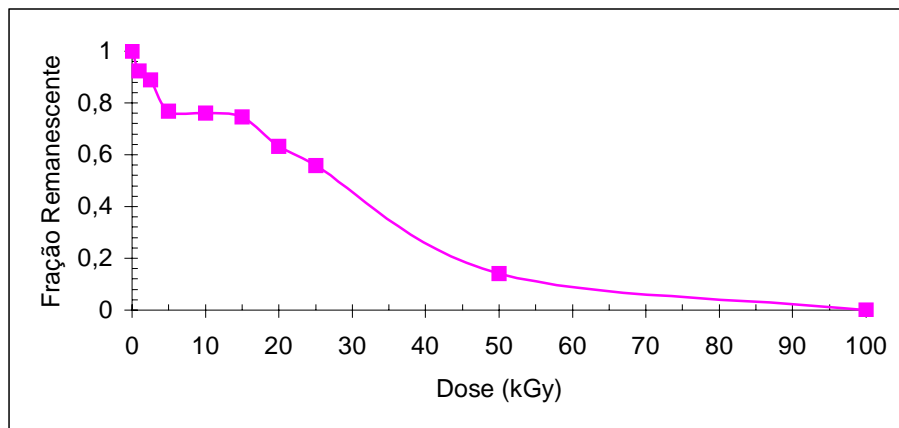


FIGURA 2 – Decomposição do 2-butoxietanol pela dose absorvida

A Figura 3 apresenta a degradação dos compostos orgânicos presentes no óleo de corte, caracterizados pela massa molecular, após processamento por irradiação nas diferentes doses absorvidas. Neste gráfico pode ser observada a decomposição dos compostos com moléculas maiores e mais complexas (massa molecular acima de 200) e a formação, em concentrações muito menores, de compostos mais leves com massa molecular em torno de 100, conforme as doses aumentam.

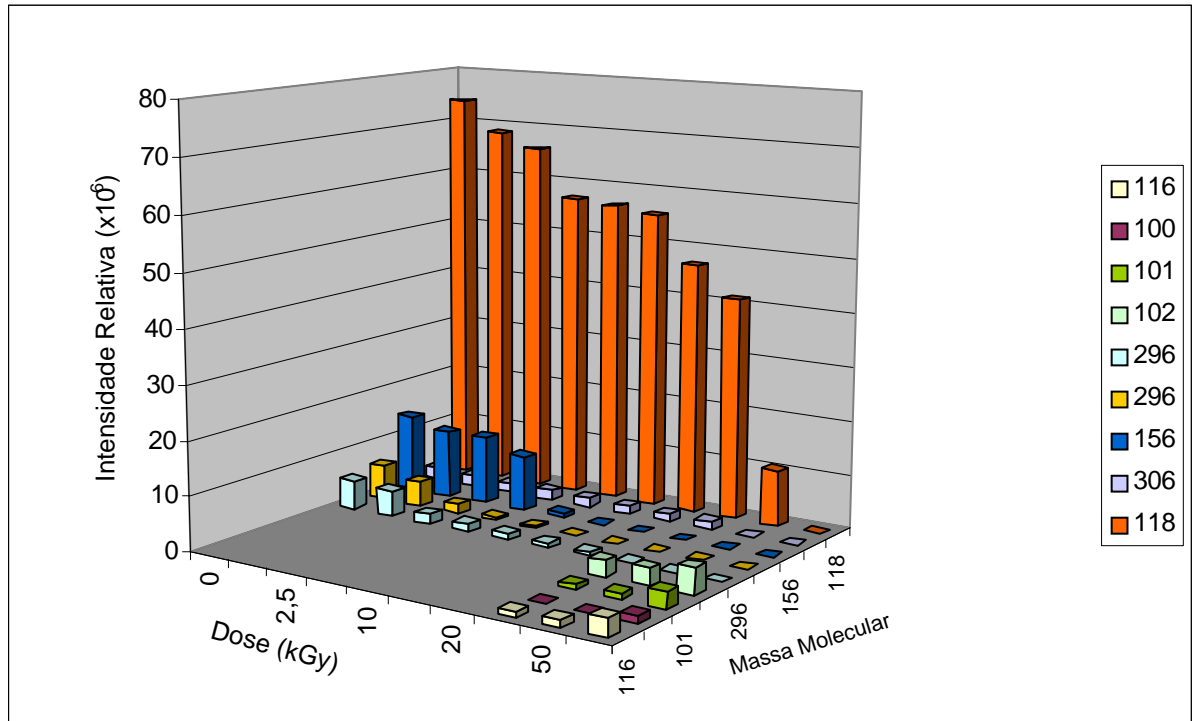


FIGURA 3 – Decomposição dos compostos orgânicos de diferentes massa molecular pela dose absorvida

Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação de COT é importante para dar uma noção da carga orgânica presente no efluente, os resultados das análises de COT da amostra de óleo, antes e após irradiação em diferentes doses absorvidas são apresentados na Tabela 1, os resultados apresentados não demonstraram variação significativa com o aumento da dose absorvida, somente com a dose mais alta de 100 kGy, houve uma redução de 15,6% no COT, com conseqüente aumento na concentração de carbono inorgânico.

Embora tenha havido decomposição dos compostos orgânicos (Figura 3), a redução na concentração de COT somente é significativa quando toda a molécula orgânica se decompõe até CO₂ e H₂O, que é o resultado da mineralização total. No caso de tratamento de efluentes, nem sempre esta mineralização é necessária, muitas vèzes o objetivo principal é a decomposição em moléculas menores, menos tóxicas e mais biodegradáveis.

Tabela 1 – Concentração de Carbono Orgânico Total e Carbono Inorgânico na amostra de óleo de corte antes e após a irradiação em diferentes doses absorvidas

Dose Absorvida (kGy)	Carbono Orgânico Total (mg/L)	Carbono Inorgânico (mg/L)
0,0	5270,0	270
2,5	5217,0	245
5,0	5277,0	272
10,0	5180,0	297
15,0	5034,0	288
25,0	4955,0	291
50,0	4452,0	321
100,0	4502,0	350

Espectrofotometria

Com o processamento por irradiação a amostra apresentou um clareamento global a medida que as doses foram aumentadas, no gráfico de absorbância pelo comprimento de onda na região de 700nm a 300nm, apresentado na Figura 4, este clareamento pode ser visualizado. A amostra ficou com aspecto mais transparente, mas não ocorreu a separação água/óleo.

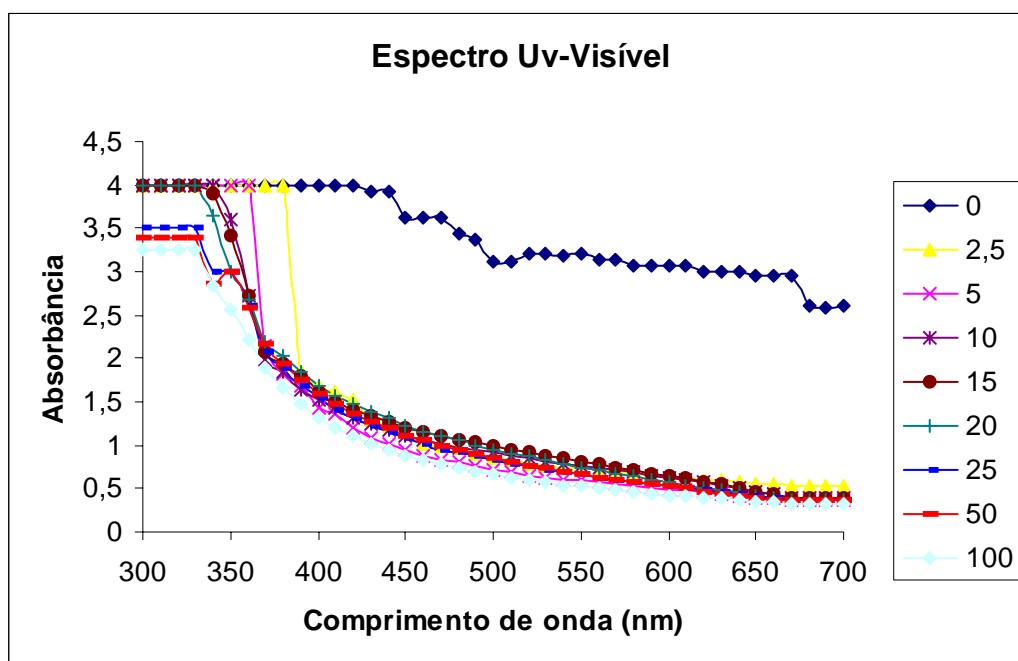


FIGURA 4 – Espectro de absorbância da amostra de óleo de corte após o processamento por irradiação em diferentes doses absorvidas.

CONCLUSÃO

O resultados preliminares de tratamento de óleo de corte por radiação ionizante são promissores como uma técnica alternativa de tratamento, visto que a redução dos compostos orgânicos o torna menos tóxico podendo sofrer outro tipo de tratamento mais simples como o processo biológico. Outros estudos devem ser realizados para avaliar a possibilidade de reuso deste óleo após tratamento por irradiação.

REFERÊNCIAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 1997. (DC. APWA, AWWA, WPCF – 1997).
2. CETESB, Reciclagem de óleos de corte, hidráulicos e lubrificantes na indústria metalúrgica, **Produção Mais Limpa**, 25, out. 2003
3. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; OIKAWA, H.; C.G. SILVEIRA, A.L. AZEVEDO Advanced Oxidation Process by Electron Beam Irradiation Induced Decomposition of Pollutants in Industrial Effluents. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 63, p. 647-651, 2002.
4. DUARTE, C.L.; SAMPA, M.H.O.; RELA, P.R.; SILVEIRA, C.G. Improvement on Conventional Parameters of Actual Industrial Effluent by Electron Beam Irradiation. *In: International Symposium on Radiation Technology for Conservation of the Environment*. September 8-12, 1997, Zakopane. **Proceedings**. Vienna: IAEA, 1998 p. 203-210.
5. GEHRINGER, P.; ESCHWEILER, H.; FIEDLER, H. Ozone-Electron Beam Treatment for Groundwater Remediation. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 46, p.1075-1078, 1995.
6. GETOFF, N. Radiation and photoinduced degradation of pollutants in water. A comparative study. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 37, p.673-680, 1991.
7. KURUCS, C.N.; WAITE, T.D.; COOPER, W.J.; NICKELSEN, M.G. Empirical models for estimating the destruction of toxic organic compounds utilizing electron beam irradiation at full scale. **Radiat. Phys. Chem.**, v.45:(5), p.805-816, 1995.