Análise da técnica de espectroscopia Raman aplicada ao monitoramento de contaminação de solos por óleo lubrificante usado

Pedro Henrique Simões Andrade, Aldo Ramos Santos

Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil

E-mail: pedroandrade@unisanta.br

Resumo: O artigo trata da análise de solos contaminados com óleo lubrificante usado por automóveis, cujo descarte pode gerar prejuízos à saúde humana, bem como alterar as propriedades químicas e biológicas de um solo. Os substratos estudados foram submetidos a contaminação controlada em laboratório, analisados e comparados entre os métodos gravimétrico de Landfarming e a espectroscopia Raman, sendo o objetivo do estudo a viabilidade desta técnica, que se mostrou complexa para aplicação em amostras de campo.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman; solos contaminados; óleo lubrificante.

Analysis of the Raman spectroscopy technique applied to monitoring soil contamination by used lubricating oil

Abstract: The article deals with the analysis of soils contaminated with lubricating oil used by automobiles, whose disposal can cause harm to human health, as well as altering the chemical and biological properties of a soil. The studied substrates were submitted to controlled contamination in the laboratory, analyzed and compared between the gravimetric methods of Landfarming and Raman spectroscopy, with the objective of the study being the feasibility of this technique, which proved to be complex for application in field samples.

Keywords: Raman spectroscopy; contaminated soils; lubricant.

Introdução

Diante da importância do petróleo e seus derivados em um contexto econômico global, consequentes problemas ambientais derivados de vazamentos e acidentes oriundos em sua exploração, refinamento, transporte e armazenamento são comuns e ameaçam os ecossistemas terrestres, costeiros e marinhos. Neste panorama, os óleos lubrificantes que possuem propriedades de não utilização completa por toda sua vida útil, diferentemente de outros derivados de petróleo, acabam por gerar compromissos com uma apropriada destinação final do produto após seu consumo. Após consumidos os óleos lubrificantes concentram agrupamentos químicos tóxicos como os metais pesados que geram impactos na oxigenação dos seres vivos e quando acumulados em tecidos gordurosos causam consequências prejudiciais à saúde [1].

A reabilitação de áreas contaminadas passa por uma abordagem multidisciplinar, onde estabelece cuidados e avaliações de riscos desde geotécnicos a análises ecológicas de impactos ambientais. Ainda nesse contexto estudos apontam sobre mudanças não apenas nas

propriedades químicas e biológicas de um solo contaminado, mas também de alterações em sua estrutura mecânica, e a depender do tipo de solo pode se provocar danos irrecuperáveis em fundações de edificações. Discussões quanto a alteração em índices de caracterização de um solo impuro, relatam variações na resistência, permeabilidade e deformação volumetria em areias, já em argilas contaminadas os valores de resistência, permeabilidade, densidade seca máxima e teor de umidade ótima diminuem [2].

Por sua vez dispor de dados consistentes onde apresentam valores representativos para uma interpretação de avaliação quantitativa e qualitativa se faz necessária para se dimensionar contaminações em solos por óleos lubrificantes já utilizados. A espectroscopia Raman é uma técnica que possibilita a obtenção de informações sobre a composição química da substância estudada a partir dos picos Raman. Essa tecnologia já é aplicada para caracterização e composição de óleos vegetais. Desta forma o presente trabalho, visa aplicar a espectroscopia Raman em diversos tipos de solos contaminados com óleo lubrificante usado, com intuito de se verificar a viabilidade de aplicação da técnica como ferramenta de obtenção de informações e dados do contaminante em solos.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi analisar a viabilidade da utilização da técnica de espectroscopia Raman para obtenção de dados de contaminação de solos por óleo lubrificante usado e comparar seus resultados com ensaios atestados e utilizados por órgãos competentes do setor.

Material e Método

Foram coletados 3 tipos de solos naturais (areia, areia argilosa e argila) na região central da cidade de Santos - SP. Esses solos foram levados para o laboratório de mecânica dos solos na Universidade Santa Cecília, secos ao ar até umidade higroscópica, sendo posteriormente destorroados e passados em peneira #2,00mm para separação da matéria estranha ao solo. O ensaio de identificação táctil e visual foi feito para classificação dos tipos de solos coletados. Os solos foram identificados como A- Areia, B- Areia argilosa e C- Argila. Foram separadas amostras em recipientes herméticos com 20g (Figura 1A), sendo cada tipo de solo contaminado com óleo lubrificante mineral e aditivos usado por automóveis, em 6 proporções, 0%, 0,5%, 1,5%, 3,5%, 7,5% e 15,5%. As amostras foram homogeneizadas e submetidas ao ensaio de método analítico desenvolvido pela Petrobrás, para óleos em solos de Landfarming, método gravimétrico (Figura 1B). O mesmo número de amostras,

procedimentos e contaminação foi executado para a análise no sistema Raman (Figura 1C). Totalizando 36 amostras.



Figura 1. Fotos: A) da separação das amostras em recipientes herméticos; B) do ensaio de Landfarming; C) da análise no aparelho Raman

O ensaio de Landfarming prevê a extração dos óleos presentes no solo utilizando um extrator tipo Soxhlet com cartucho de celulose (Whatman Celulose Extraction Thumbles com 33 mm de diâmetro interno e 99 mm de comprimento externo), o reagente utilizado foi o Hexano PA formula: C6H14. Todos os materiais extraídos pelo solvente, por diferenciação de massa, foram indicados como óleos. Para a obtenção dos espectros Raman, foi utilizado um sistema Raman dispersivo portátil com excitação de 830 nm e laser ajustável (modelo Dimension P-1 Raman system, Lambda Solutions, Inc., MA, EUA). O espectrômetro possui uma câmera CCD (1320 × 100 pixels), resfriada a -75°C para diminuir o ruído térmico. O sinal espalhado por cada amostra foi então coletado pela sonda e agregado ao espectrômetro Raman para a dispersão e análise. O registro do espectro foi realizado em cada amostra, bem como para o contaminante.

Resultados e Discussão

Os resultados das contaminações pelo método gravimétrico são apresentados na Tabela 1. Observou-se que nas amostras que continham solos com as granulometrias mais finas, solos B e C (areia argilosa e argila) os resultados não correspondem a quantidade correta de contaminante introduzido na amostra.

Tabela 1. Valores obtidos nos ensaios de laboratório

Amostras	Contaminação (%)	Resultados (%)	Amostras	Contaminação (%)	Resultados (%)	Amostras	Contaminação (%)	Resultados (%)
A.1	0	0	B.13	0	0	C.25	0	0
A.2	0,5	0,4928	B.14	0,5	0,4685	C.26	0,5	0,3270
A.3	1,5	1,4370	B.15	1,5	1,3780	C.27	1,5	0,9365
A.4	3,5	3,3490	B.16	3,5	3,2635	C.28	3,5	1,8960
A.5	7,5	7,2560	B.17	7,5	6,8990	C.29	7,5	3,9400
A.6	15,5	13,7700	B.18	15,5	9,6635	C.30	15,5	8,2705

Os solos argilosos segundo ABNT apresentam partículas menores que 0,02mm, gerando um processo mais trabalhoso de homogeneização e consequentemente apresentando mais dificuldade do reagente hexano lavar a amostra do óleo contido nos vazios do solo. O solo A arenoso apresentou resultados mais representativos e uma melhor precisão do método gravimétrico quando comparado aos valores de contaminação controlada feita previamente. Para as primeiras análises utilizando a técnica Raman, o óleo lubrificante usado apresentou dificuldade na formação de espectros para leitura, apresentando saturação de luz, mesmo com o laser em baixas potências, impossibilitando a criação de padrões de referência para comparação e análise das amostras de solos contaminadas. As informações apresentadas pela espectroscopia Raman são oriundas de um processo de difusão de luz, na qual utiliza a interação da luz com a substância analisada para estabelecer a composição ou arranjo do material. Óleos lubrificantes contém em sua composição hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, compostos altamente fluorescentes [3], assim emitem luz quando expostos a radiações, dificultando a obtenção de espectros pela técnica Raman.

Na amostra de areia pura, sem contaminantes, foi possível a detecção de espectros com a emissão de picos Raman que se comportaram com um padrão espectral de sílica, porém pelo fato dos solos se tratar de um material muito heterogêneo, a interpretação da análise fica comprometida, o espectrômetro trabalha com um sinal laser com o foco de leitura de 100µm diminuindo a representatividade da amostra. Com as amostras de areia contaminadas, juntamente com as de solos mais finos (areia argilosa e argila), mesmo os sem contaminante geram o fenômeno da fluorescência voltando a comprometer os picos Raman devido a absorção de luz saturar completamente os dados gerados pela técnica, mesmo com o laser em baixa potência para se evitar mais calor e menos emissão de luz na amostra. Nesses casos a leitura não foi possível de ser analisada. Entretanto estudos salientam um aprimoramento na precisão dos dados de espectroscopia Raman em amostras complexas como os óleos lubrificantes. Quando a temperatura de uma amostra de mistura varia, as variações espectrais induzidas pela temperatura de componentes individuais, bem como sua interação intermolecular, devem ser diversas. Portanto se alcançar uma seletividade espectral em uma determinada temperatura de trabalho auxiliaria na precisão das análises quantitativas e qualitativas [4].

Com base em comprovações de estudos e tratando se de um composto altamente fluorescente o óleo lubrificante pode ser identificado e analisado pelo método de espectroscopia de fluorescência que diferentemente da técnica Raman, examina o resultado de absorção de luz. Essa luz emitida é proporcional à concentração do composto estudado [3].

Conclusões

O intuito de se utilizar o ensaio de espectroscopia Raman para obtenção de dados de contaminação de solos por óleo lubrificante é comprometido devido aos materiais coletados em campo possuírem composição muito heterogênea, contendo matéria orgânica, carbonatos, sais e outros materiais, sendo que na análise pontual da espectrometria, esses materiais interferem nas leituras criando picos disformes no espectro, dificultando a análise principalmente em amostras com óleos lubrificantes já utilizados e, portanto, com coloração mais escura. Nesses casos a absorção de luz aumenta sobrando menos fótons para o espalhamento tendo por consequência um menor índices de sinais Raman, sendo que a destruição da amostra por queima do combustível ocorre em poucos segundos. Quanto maior o percentual de contaminação por esse tipo de óleo, maior a absorção de luz, a queima do combustível e a interferência na técnica. Tentativas de leituras foram feitas baixando-se a potência do laser, diminuído a absorção e a queima do combustível, porém esse procedimento leva a despadronização dos resultados e, portanto, da análise, perdendo-se a referência, servindo apenas para a constatação da contaminação, porém sem dados precisos quanto ao nível desta contaminação. Para se determinar precisamente as quantidades de contaminantes deste tipo de óleo, necessariamente se teria que previamente criar padrões de solos puros, mistura de solos ou solos com outros materiais para que se possa descartar os picos no espectro referentes as variações deste solo e também a criação de um padrão espectral de hidrocarbonetos, criando-se uma curva de calibração, com concentrações conhecidas de contaminantes em amostras de solos padrão relacionando-se seus picos com a concentração por contaminantes. Este estudo determinou limites para a aplicação da técnica espectroscopia Raman para análise de contaminação de solos devido a variabilidade da composição encontrada nos solos naturais, o que dificulta a criação de padrões e de referências e também pelo tipo de contaminante devido a sua composição e coloração.

Referências

1. Canchumani GAL. Óleos lubrificantes usados: um estudo de caso de avaliação de ciclo de vida do sistema de rerrefino no brasil 2013.
2. Salimnezhad A, Soltani-Jigheh H, Soorki AA. Effects of oil contamination and bioremediation on geotechnical properties of highly plastic clayey soil. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering 2021; 653-670.
3. Morassutia CY, Lima SM, Santos FA, Andrade LHC. Fluorescence Spectroscopy Applied in the Identification of Lubricant Oils 2018; 10.
4. Kim M, Lee S, Chang K, Chung H, Junge YM. Use of temperature dependent Raman spectra to improve accuracy for analysis of complex oil-based samples: Lube base oils and adulterated olive oils 2012; 748: 58-66.