

DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS E EM ESGOTOS CONTAMINADOS POR ESSES LUBRIFICANTES

Eva Lúcia Cardoso Silveira, Lília Basílio de Caland, Carla Verônica Rodarte de Moura e Edmilson Miranda Moura*
Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina - PI, Brasil

Recebido em 11/8/05; aceito em 24/3/06; publicado na web em 25/7/06

DETERMINATION OF CONTAMINANTS IN USED LUBRICATING OILS AND IN WASTEWATER CONTAMINATED BY THESE LUBRICANTS. A simple and reliable ashing procedure is proposed for the preparation of used lubricating oil samples for the determination of Zn, Fe, Pb, Ni and Cu by the flame atomic absorption spectrometry technique. Sulphanilic acid was added to oil samples, the mixture coked and the coke ashed at 550 °C. The solutions of the ash were analysed by flame AAS for these metals. The quantification limits were 38.250 µg g⁻¹ for Zn, 4.550 µg g⁻¹ for Fe, 1.562 µg g⁻¹ for Pb, 1.450 µg g⁻¹ for Ni, and 0.439 µg g⁻¹ for Cu. The determinations, in lubricating oil, showed good precision and accuracy with recoveries between 90 and 110 %, indicating a negligible matrix effect in the experiments using addition of analyte, with relative standard deviation lower than 5%. The results for analysis of wastewater contaminated by these lubricants showed a very high relative standard deviation.

Keywords: metal determination; lubricating oil; atomic absorption spectrometry.

INTRODUÇÃO

Óleos lubrificantes, sintéticos ou não, são derivados de petróleo, empregados em fins automotivos ou industriais, que após o período de uso recomendado pelos fabricantes dos equipamentos, deterioram-se parcialmente, formando compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada (e potencialmente carcinogênicos), resinas e lacas^{1,2}. Além dos produtos de degradação do óleo básico, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram acrescidos ao básico no processo de formulação de lubrificantes e que ainda não foram consumidos, metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas e contaminantes diversos, tais como água, combustível, poeira e outras impurezas. O óleo lubrificante usado pode ainda conter produtos químicos que, por vezes, são inescrupulosamente adicionados ao óleo e seus contaminantes característicos¹.

Desta forma, quando os óleos usados são lançados diretamente no ambiente (em meio hídrico, nas redes de esgotos e solo) ou quando queimados de forma não controlada, provocam graves problemas de poluição do solo, das águas e do ar. Quando lançados no solo, os óleos usados se infiltram conjuntamente com a água da chuva contaminando o solo que atravessam e, ao atingirem os lençóis freáticos subterrâneos, poluem também as águas de fontes e poços.

Quando lançados nas redes de drenagem de águas residuais poluem os meios receptores hídricos e provocam também estragos importantes nas estações de tratamento de águas residuais. O óleo usado contém elevados níveis de hidrocarbonetos³ e de metais^{4,5}, sendo os mais representativos ferro, chumbo, zinco, cobre, cromo, níquel e cádmio. A queima indiscriminada do óleo lubrificante usado, sem tratamento prévio de desmetalização, gera emissões significativas de óxidos metálicos além de outros gases tóxicos, como dioxina e óxidos de enxofre.

Como exemplo do mau uso do óleo usado, citamos o fato ocorrido na Bélgica, em 1999, onde foi constatada a presença de dioxina na carne de frango e nos derivados lácteos, o que fez com que todas as exportações destes produtos fossem suspensas. O prejuízo foi

grande, pois todos os países, mesmo os vizinhos da Comunidade Européia e o próprio Brasil, interromperam as compras dos produtos belgas onde foi detectada a contaminação. As investigações concluíram que a dioxina provinha da ração onde durante o processo de fabricação teriam sido empregados óleos lubrificantes usados em motores, em lugar de óleos de origem vegetal².

Os óleos lubrificantes estão entre os poucos derivados de petróleo que não são totalmente consumidos durante o uso. Fabricantes de aditivos e formuladores desse tipo de óleo vêm trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir a produção de óleos usados. No entanto, com o aumento da aditivização e da vida útil do óleo, crescem as dificuldades no processo de regeneração do óleo básico após o uso. Por outro lado, se olharmos para os perigos que o óleo usado pode causar ao meio ambiente, uma solução para as dificuldades encontradas seria facilmente justificada. Alguns desses perigos: 1 L de óleo usado pode poluir 1 milhão de L de água; a queima de 5 L de óleo polui a mesma quantidade de ar que uma pessoa respira durante 3 anos; 1 L de óleo pode formar uma película de 5000 m². Além disso, o re-refino restabelece as condições do óleo lubrificante básico, cuja qualidade é tão boa, ou até melhor que o básico de primeiro refino. Os óleos re-refinados voltariam ao mercado gerando empregos, economizando divisas e evitando o aumento da poluição ambiental⁶.

A incorporação de aditivos aos óleos básicos deve-se ao avanço tecnológico dos equipamentos, que passaram a requerer uma evolução também da lubrificação, pois o óleo mineral puro (básico) tornou-se insuficiente no trabalho de lubrificação de máquinas mais sofisticadas⁷. Os aditivos, dependendo da necessidade, podem ser aplicados individualmente ou em conjunto com o óleo básico. Tudo isso se fez necessário devido à reduzida gama de utilização dos óleos no passado, chegando-se ao exagero de ter que aplicar quatro ou mais tipos de lubrificantes diferentes em uma mesma máquina, quando se poderia facilmente obter uma lubrificação adequada com apenas um ou dois produtos, desde que devidamente aditivados^{7,8}.

A introdução dos aditivos aos lubrificantes tem como finalidade agregar a estes importantes características, como dispersância ou dispersividade, detergência inibidora, antidesgaste, antioxidante, anticorrosiva, antiespumante, modificar a viscosidade, emulsionar,

*e-mail: mmoura@ufpi.br

baixar o ponto de fluidez, adesividade etc^{3,7,8}. A quantidade de aditivos recomendada pelos fornecedores varia, em média, de 0,5 a 28% em volume.

Para formular esses aditivos, várias substâncias químicas são adicionadas ao óleo básico para que o lubrificante apresente um bom desempenho. Além disso, o óleo lubrificante arrasta todo tipo de impurezas geradas pelo desgaste dos componentes internos. Desta forma, faz-se necessário um acompanhamento das propriedades físico-químicas e dos teores de metais nos lubrificantes usados para determinar o momento apropriado de trocá-los. Além disso, pode-se monitorar o desgaste dos motores através dos teores de metais nos óleos usados. Para alcançar tais metas, algumas técnicas de detecção, como espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS)^{4,5,9}, espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES)^{10,11} e fluorescência de raio-X (XRF)^{11,12}, vêm sendo amplamente usadas para determinar metais em óleos lubrificantes e também em outros derivados de petróleo.

Muitos trabalhos têm sido feitos sobre a determinação de metais^{4,13,14} e outros contaminantes¹⁵ em óleos lubrificantes. Porém, um trabalho que determine os teores de metais em óleos lubrificantes usados e relacione estes teores com aqueles encontrados em esgotos contaminados com esse tipo de produto ainda não foi relatado. Desta forma, este trabalho tem como objetivos determinar os teores de metais e enxofre em óleos lubrificantes usados provenientes de motores a diesel; determinar os teores destes metais em esgoto, proveniente de retíficas, visivelmente contaminados com esses lubrificantes e, também, alertar os órgãos competentes sobre a presença desses contaminantes nos esgotos.

PARTE EXPERIMENTAL

Soluções e reagentes

A limpeza de todos os materiais utilizados foi efetuada com solução alcalina de detergente, posteriormente lavados com água deionizada e, em seguida, imerso, no mínimo por 24 h, em solução 10% v/v de HNO₃ P.A. Finalmente foram enxaguados com água deionizada e colocados em um ambiente isento de poeira para secagem.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau de pureza analítica (Merck, Aldrich, Fluka) e água deionizada de alta pureza (resistividade 18 MΩ cm⁻¹) purificada através do sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Foram usadas soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ em meio ácido (HNO₃) de Zn (lote nº 14746/1), Cu (lote nº 14907/1), Fe (lote nº 15615/1), Ni (lote nº 14539/1) e Pb (lote nº 671063), todas obtidas da Fluka Chemika e soluções padrão com concentrações de 0,0500; 0,1200; 0,5000 e 1,2000% (lote: 083004), para determinar enxofre em óleo mineral, foram obtidas da Instru-Med, Inc (Atlanta, GA, USA) e utilizadas para obtenção da curva analítica sem se fazer nenhum tipo de diluição.

As soluções de referência, para obtenção da curva analítica dos metais, foram preparadas através de diluição serial das soluções estoque em HNO₃ 0,50 mol L⁻¹ para determinação de Zn e Cu e para Fe, Pb e Ni em HNO₃ a 0,050 mol L⁻¹. A curva de calibração foi feita utilizando sempre cinco concentrações diferentes.

Obtenção e análise das amostras contendo metais

Os óleos lubrificantes (dos fabricantes **A** e **B** ambos 15W 40) novos e usados foram coletados, em frascos de polietileno, em duas empresas de ônibus (empresas X e Y) de transportes urbano de Teresina-PI, entre maio e dezembro de 2004. Nos dois casos os óleos foram coletados quando os veículos tinham percorrido 20.000 km com o lubrificante. Os veículos foram selecionados de acordo

com o tipo de motor e o ano de fabricação. Na empresa X, foram selecionados os ônibus com os seguintes anos de fabricação: 2000, 1999 e 1996. Para cada um destes veículos foram feitas três coletas de óleo em períodos distintos. Na empresa Y, foram escolhidos os ônibus com ano de fabricação de 1998 e 1997. Para cada um desses veículos foram feitas apenas duas coletas de óleo.

As amostras coletadas nos esgotos contendo derivados de petróleo foram obtidas de um esgoto, a céu aberto, originado de uma retífica de motores situada na zona leste de Teresina, em períodos distintos, entre maio e setembro de 2004. Essas amostras foram coletadas a uma distância de aproximadamente 5, 20 e 50 m da retífica e posteriormente misturadas em proporções iguais. Este esgoto foi selecionado por observarmos que se apresentava visualmente contaminado. Além disso, era proveniente da retífica, ou seja, os teores de metais encontrados naquelas amostras poderiam ser atribuídos predominantemente à contaminação efetuada pela retífica em questão.

A metodologia utilizada para determinação dos metais em amostras de óleos novos, usados e em esgoto contaminado com esses lubrificantes foi baseada naquela proposta por Ekanem e colaboradores⁴, onde 10,0 g de óleo lubrificante e 1,0 g de ácido sulfanílico eram misturados. A mistura foi colocada em um cadinho de porcelana e aquecida até evaporar toda a parte líquida. O resíduo formado foi posteriormente conduzido para mufla com temperatura inicial de 25 °C e gradualmente a temperatura foi aumentada até atingir a temperatura máxima de 550 °C, permanecendo nessa temperatura por 3 h. A cinza foi dissolvida em 20,0 mL de HCl a 6,0 mol L⁻¹ e digerida em um erlenmeyer em banho-maria até a evaporação de aproximadamente 75% da solução ácida. A solução digerida foi filtrada em papel quantitativo (previamente descontaminado) e transferida para um balão volumétrico de 50,0 mL. Neste balão adicionou-se também 15,0 mL de uma solução de lantânio a 10000 mg L⁻¹ e completou-se o volume com água desmineralizada. As determinações dos metais (Zn, Fe, Pb, Ni e Cu) em todas as soluções foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica, modelo SpectraAA 220FS da Varian, com GTA 100, com chama e corretor de fundo com lâmpada de deutério. Utilizou-se lâmpadas de cátodo oco (Varian) e chama de ar-acetileno, usando os seguintes comprimentos de onda, 213,9 nm (Zn), 248,3 nm (Fe), 217,0 nm (Pb), 232,0 nm (Ni) e 324,7 nm (Cu). Os outros parâmetros instrumentais foram selecionados de acordo com as recomendações do manual do espectrômetro de absorção atômica¹⁶. As análises de enxofre foram efetuadas utilizando um aparelho de fluorescência de raios-X, modelo SLFA1100H/1800H da Horiba, baseado na norma ASTM D2622-98.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de enxofre em óleos lubrificantes

Na Tabela 1 apresentam-se os resultados das análises de enxofre nos óleos novos e usados dos fabricantes **A** (amostras, A1, A2, A3 e A4) e **B** (amostras B5, B6 e B7), ambos do tipo 15W 40.

Tabela 1. Resultados da análise de enxofre para óleos novos e usados (20.000 km) dos fabricantes **A** e **B** e também os valores de RSD (n = 3)

Amostra	Enxofre (%)	RSD (%)
A1 (óleo novo/fabricante A)	0,8222	0,1343
A2 (carro/2000)	0,8541	0,1170
A3 (carro/1999)	0,8423	0,1082
A4 (carro/1996)	0,8476	0,1217
B1 (óleo novo/fabricante B)	0,7327	0,1253
B2 (carro/1998)	0,7471	0,1158
B3 (carro/1997)	0,7647	0,1241

Para verificar a exatidão do método foram feitos experimentos de adição e recuperação do analito em óleos novos, dos dois fabricantes, e ambos apresentaram valores de recuperação dentro da faixa de 90 a 110%, ou seja, resultados bastante satisfatórios. O desvio padrão relativo também ficou abaixo de 1% mostrando, portanto, que o método utilizado apresenta boa precisão.

Como se pode observar na Tabela 1, todos os óleos lubrificantes novos e usados analisados apresentaram um aumento no teor de enxofre de aproximadamente 3,0%, quando comparado com aqueles encontrados nos óleos novos. O enxofre é adicionado ao lubrificante como aditivo para atuar como antioxidante e anticorrosivo⁷. Entretanto, o enxofre contido no lubrificante também pode ser um problema, por ex., quando entra em contato com o oxigênio forma óxidos de enxofre, que em contato com água (proveniente de contaminação) em altas temperaturas e sob determinada pressão reage com SO₃ dando origem ao H₂SO₄, composto altamente corrosivo. Para combater esta indesejável acidez é necessária uma reserva alcalina adequada. Este aumento no teor de enxofre observado nos óleos usados pode ter mais de uma fonte. Porém, como os óleos analisados são provenientes de motores a diesel, o mais provável é que este contaminante seja o óleo diesel, pois o teor de enxofre no diesel brasileiro é muito elevado quando comparado com o de outros países. A especificação adotada pelo Conselho Nacional de Petróleo (CNP) permite até 0,5% em massa de enxofre no diesel brasileiro.

Características analíticas do método para análise dos metais

Na Tabela 2 estão colocados os parâmetros utilizados para determinar a concentração de cada um dos metais nos óleos lubrificantes analisados. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ), para os elementos em estudo foram calculados considerando LD = 3σ/a e LQ = 10σ/a, onde "a" é a inclinação da curva de calibração, "σ" corresponde ao desvio padrão (em absorbância) calculado a partir de dez leituras do branco da amostra. Os números 3 e 10 correspondem a um valor estatístico eleito de acordo com o nível de confiabilidade de 99,7%.

Experimentos de adição e recuperação foram executados para avaliar a exatidão do procedimento utilizado. Como o método em

questão já foi validado por outros pesquisadores⁴, para fazer análise de metais em óleos lubrificantes, fez-se adição e recuperação apenas para amostras de óleo lubrificante usado, proveniente do carro/1999. Este óleo foi escolhido por apresentar concentração de todos os metais analisados acima do limite de detecção do método. Os percentuais de recuperação para Zn, Fe, Pb, Ni e Cu foram 109,0; 104,0; 90,3; 106,1 e 92,6, respectivamente, com desvio padrão relativo (RSD) inferior a 5,0%. Desta forma, pode-se afirmar que o método utilizado apresenta exatidão e precisão consideradas boas.

Análise de metais em óleos lubrificantes

Os teores de metais nos óleos lubrificantes das empresas X (óleo do fabricante A) e Y (óleo do fabricante B) estão mostrados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Através destes resultados pode-se observar que o óleo lubrificante novo do fabricante A apresenta um maior teor de Zn, Fe e Pb quando comparado com o óleo lubrificante do fabricante B. Os elementos Zn e Pb são adicionados aos lubrificantes como aditivos (antioxidantes e agentes de extrema pressão, respectivamente). No entanto, estes aditivos são incorporados ao óleo básico de acordo com suas necessidades específicas. Desta forma, pode-se sugerir que o fabricante B adiciona estes metais em menor quantidade ao óleo básico, que dá origem ao lubrificante, quando comparado com o óleo do fabricante A. Isto se deve, provavelmente, à boa qualidade do óleo básico utilizado pelo fabricante B, ou que seu fabricante pode ainda estar usando outros elementos químicos que também desempenham estas funções. O elemento Fe não é adicionado aos lubrificantes como aditivo, portanto sua presença nos lubrificantes novos pode ser proveniente do óleo básico utilizado ou de algum tipo de contaminação, possivelmente adquirida durante o transporte e/ou armazenamento do lubrificante.

Verificando os resultados mostrados nas Tabelas 3 e 4, observa-se que a concentração de Zn encontrada nos lubrificantes usados foi praticamente a mesma (considerando a margem de erro) encontrada em seus respectivos óleos novos. Sugerindo, desta forma, que as peças constituídas por ligas metálicas que contêm esse elemento em sua composição não estão sofrendo um desgaste significativo.

Foi observado um aumento na concentração dos metais Fe, Ni e

Tabela 2. Parâmetros e características analíticas do método utilizado na determinação dos metais

Metal	Equação da reta ^a	Coefficiente de correlação	Faixa Linear (mg L ⁻¹)	Limite de detecção (µg g ⁻¹)	Limite de quantificação (µg g ⁻¹)
Zn	Y = 0,03970 X - 0,00110	0,9994	0,2 - 1,5	0,075	0,252
Fe	Y = 0,00813 X - 0,00345	0,9990	4,0 - 15,0	1,350	4,550
Pb	Y = 0,00520 X + 0,00074	0,9998	1,5 - 15,0	0,468	1,562
Ni	Y = 0,00204 X - 0,00287	0,9995	1,5 - 15,0	0,435	1,450
Cu	Y = 0,01248 X - 0,0350	0,9989	1,0 - 8,0	0,132	0,439

^aY = absorbância; X = concentração do metal (mg L⁻¹)

Tabela 3. Média final aritmética da concentração de metais (µg g⁻¹) de três coletas de óleos 15W 40 do fabricante A, com 20.000 km rodados, e seus respectivos desvios padrão relativos (RSD) para n = 6

Origem do Óleo	Concentração dos metais (µg g ⁻¹)									
	Zn	RSD (%)	Fe	RSD (%)	Pb	RSD (%)	Ni	RSD (%)	Cu	RSD (%)
A1 (novo)	1230,08	3,16	3,16	0,98	0,468	0,85	< LD	ND	< LD	ND
A2 (carro/2000)	1234,35	3,49	576,14	2,50	16,12	4,10	0,52	1,92	1,68	7,60
A3 (carro/1999)	1228,02	2,42	113,04	0,45	18,36	3,72	2,50	3,20	2,41	0,41
A4 (carro/1996)	1217,20	2,92	229,70	5,26	24,60	4,56	3,37	4,15	11,08	3,57

LD = limite de detecção; ND = não determinado

Tabela 4. Média final aritmética da concentração de metais ($\mu\text{g g}^{-1}$) de três coletas de óleos 15W 40 do fabricante B, com 20.000 km rodados, e seus respectivos desvios padrão relativos (RSD) para $n = 6$

Origem do Óleo	Concentração dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$)									
	Zn	RSD (%)	Fe	RSD (%)	Pb	RSD (%)	Ni	RSD (%)	Cu	RSD (%)
B1 (novo)	945,02	4,76	1,83	0,53	< LD	ND	< LD	ND	< LD	ND
B2 (carro/1998)	963,10	2,08	146,02	4,11	5,40	0,18	1,28	2,34	2,32	2,58
B3 (carro/1997)	974,20	9,76	269,10	3,17	11,16	1,80	2,22	1,35	2,50	0,80

LD = limite de detecção; ND = não determinado

Cu nos óleos lubrificantes usados, Tabelas 3 e 4. Este aumento foi ainda mais acentuado nos carros mais velhos, aqueles com maior tempo de uso e, por consequência, com maior quilometragem percorrida. Isto pode ser devido ao desgaste das peças que constituem os motores destes automóveis^{17,18}. Alguns fatores contribuem para o aumento deste desgaste, como por ex., a qualidade do percurso realizado pelo veículo, a qualidade do motorista que o conduz, a presença de contaminantes (fuligem, poeira, água, ácidos, etc) presentes no lubrificante. Normalmente as empresas colocam os veículos mais velhos para realizarem percursos mais longos e de pior qualidade (sem pavimentação e/ou com esta em situação muito precária); isto faz com que o veículo force mais sua mecânica e gaste mais combustível depositando, portanto, maior quantidade de resíduos no lubrificante. Estes resíduos provocam uma redução na eficiência da lubrificação devido à oxidação de alguns de seus componentes e, como consequência, as superfícies das peças metálicas que constituem o motor sofrem maior desgaste.

Apesar do Pb, comumente, não fazer parte das ligas metálicas usadas na fabricação de peças de motores dos automóveis verificou-se um aumento considerável deste metal nos óleos usados. Sabe-se que existe um tipo de liga metálica conhecida como "Gun Metal"¹⁹, constituída por Pb, Sn, Sb, As, Ca, etc, na qual a concentração do Pb pode variar de 1 a 6% em massa^{9,19}. Este tipo de liga metálica é muito usada na fabricação de mancais, também conhecidos como "metal babbitt", peça que faz parte dos motores de veículos automotivos. Desta forma, pode-se supor que o aumento na concentração de chumbo no óleo lubrificante tem como origem o desgaste dos mancais destes veículos.

Análise de metais em esgotos proveniente de retíficas de motores automotivos

As concentrações dos metais analisados nas amostras de esgotos contaminados com óleos lubrificantes estão mostradas na Tabela 5. Apesar do desvio padrão relativo ($n = 9$) nestas análises ser muito elevado, provavelmente devido à dificuldade de homogeneização e/ou perda durante a evaporação, pode-se observar que os mesmos metais, Zn, Fe, Pb, Ni e Cu, presentes nos óleos lubrificantes usados estão também presentes no esgoto visivelmente contaminado com este poluente. Comparando-se os resultados da primeira coleta com os da segunda, observa-se que as concentrações dos metais encontradas em ambas não são tão diferentes, exceto para Fe. Esta pequena diferença encontrada nos resultados pode ser

explicada pelo fato do esgoto ter sido limpo poucos dias antes da realização da segunda coleta. Porém, as concentrações dos metais analisados, Zn, Fe, Pb, Ni e Cu, nas duas coletas realizadas, estão bastante elevadas para serem atribuídas apenas à contaminação oriunda de derivados de petróleo contaminados com esses metais. Estes resultados sugerem que além dos metais presentes nos óleos lubrificantes usados, outros contaminantes contendo metais podem estar sendo despejados na rede de esgotos.

Neste trabalho, verificou-se também que o esgoto analisado, que não é tão diferente dos demais, é despejado no rio Poti sem nenhum tipo de tratamento prévio, podendo causar vários danos ao meio ambiente, pois esses metais representam um grupo de poluentes que requer um tratamento especial, pois não são degradados biológica ou quimicamente de forma natural, principalmente em ambiente terrestre e em sedimentos aquáticos²⁰. Ao contrário, são acumulados e podem tornar-se ainda mais nocivos quando reagem com alguns componentes dos solos e sedimentos²⁰.

Metais pesados quando lançados nas águas dos rios e dos mares podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais²¹. Assim, esses metais podem se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem causando, portanto, um grande problema de saúde pública.

CONCLUSÃO

O método analítico usado, para determinar metais, mostrou-se exato e preciso para análise de metais em óleos lubrificantes. O mesmo não apresentou uma boa precisão para análise de metais em esgotos contaminados com estes lubrificantes.

Os óleos lubrificantes usados apresentam um aumento significativo na concentração dos metais quando comparados com seus respectivos óleos novos. As análises dos óleos lubrificantes provenientes de veículos com diferentes anos de fabricação mostraram que o aumento do teor de metais nestes lubrificantes está diretamente relacionado com o tempo de vida útil destes veículos. Isto pode estar relacionado com a qualidade das peças que constituem o motor e também com a qualidade do percurso a que o veículo está sendo submetido.

Esgotos que recebem dejetos oriundos de retíficas de motores de automóveis são fortemente contaminados com metais pesados. Além disso, verificou-se que o esgoto analisado e outros semelhantes não recebem nenhum tipo de tratamento prévio antes de serem despejados nos rios Poti e/ou Parnaíba, localizados na cidade de

Tabela 5. Concentração de metais e seus respectivos RSD ($n = 9$) em amostras coletadas em esgoto proveniente de retífica de motores de ônibus situada na zona leste de Teresina

Origem do Óleo	Concentração dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$)									
	Zn	RSD (%)	Fe	RSD (%)	Pb	RSD (%)	Ni	RSD (%)	Cu	RSD (%)
1ª Coleta	124,57	34,19	1549,1	6,97	6,10	39,34	2,45	44,08	1,58	51,26
2ª Coleta	114,64	43,03	737,8	8,92	4,06	0,44	1,78	44,84	0,87	52,87

Teresina/PI. Portanto, torna-se necessário que as autoridades competentes tomem algum tipo de providência no sentido de evitar que este problema possa continuar ocorrendo, evitando, assim, maiores danos ao meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

À FINEP/FAPEPI pelo apoio financeiro, CAPES pelas bolsas concedidas e ao Laboratório de Análise de Petróleo (LAPETRO) da UFPI pela permissão para utilização dos equipamentos.

REFERÊNCIAS

1. Ramos, P.; *Revista Meio Ambiente Industrial*, **2001**, *30*, 124.
2. <http://www.petroquimicasul.com.br/usados>, acessada em Junho 2005.
3. Borin, A.; Poppi, R. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 570; Hsu, S. M.; *Tribol. Int.* **2004**, *37*, 553.
4. Ekanem, E. J.; Lori, J. A.; Thomas, S. A.; *Talanta* **1997**, *44*, 2103; Reis, B. F.; Knochen, M.; Pignalosa, G.; Cabrera, N.; Giglio, J.; *Talanta* **2004**, *64*, 1220.
5. Gonçalves, I. M.; Murillo, M.; González, A. M.; *Talanta* **1998**, *46*, 1033.
6. Hamad, A.; Al-Zubaidy, E.; Fayed, M.; *J. Environ. Manage.* **2005**, *74*, 151.
7. <http://www.casece.com/services>, acessada em Junho 2005.
8. Rakic, R.; *Tribol. Int.* **2004**, *37*, 365.
9. Zieba-Palus, J.; Koscielniak, P.; *Forensic. Sci. Int.* **2000**, *112*, 81; Nerín, C.; Domeño, C.; García, J. I.; Alano, A.; *Chemosphere* **1999**, *38*, 1533.
10. Book of ASTM Standards, Method D-5184-91, Section 5, V. 5.03, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia: USA, 1992; Wang, T.; Jia, Xiujuan.; Wu, J.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2003**, *33*, 639.
11. Pouzar, M.; Cernohorský, T.; Krejcová, A.; *Talanta* **2001**, *54*, 829.
12. Kowalewska, Z.; Ruszczynska, A.; Bulska, E.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2005**, *60*, 351.
13. Tuccillo, M. E.; *Sci. Total Environ.*, no prelo; Rocher, V.; Azimi, S.; Moilleron, R.; Chebbo, G.; *Sci. Total Environ.* **2004**, *323*, 107; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Antón, R. E.; Salager, J. L.; Alandia, M. A.; Rodón, C.; Carrero, P.; Pena, Y. P.; Brunetto, R. P.; Gallignani, M.; *Talanta* **2005**, *68*, 179; Munoz, R. A. A.; Oliveira, P. V.; Angnes, L.; *Talanta* **2006**, *68*, 850.
14. Borin, A.; Poppi, R. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 576.
15. Udoh, A. P.; *Talanta* **1995**, *42*, 1827.
16. *Analytical Methods. Flame Atomic Absorption Spectrometry*, Manual da Varian, 1989.
17. Zieba-Palus, J.; *Forensic. Sci. Int.* **1998**, *91*, 171.
18. Singh, S. K.; Agarwal, A. K.; Sharma, M.; *Appl. Therm. Eng.* **2006**, *26*, 259.
19. <http://www.shimadzu.com.br/analitica/aplicacoes>, acessada em Julho 2005.
20. Jordão, C. P.; Duarte, E.; Brune, W.; Goulart, A. T.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 517.
21. <http://www.greempeace.org.br/toxicos>, acessada em Outubro 2005.