



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Diego Todescato

**UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTES NA REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS  
EM DERRAMAMENTOS E REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTES  
DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS**

FLORIANÓPOLIS

2019

Diego Todescato

**UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTES NA REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS  
EM DERRAMAMENTOS E REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTES  
DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de  
Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de  
Souza e Doutor Vitor Jorge Pais Vilar

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Todescato, Diego

Utilização de Biossorventes na Remoção/recuperação de Óleos em Derramamentos e Redução/Remoção de Cromo de Efluentes da Indústria de Petróleo e Gás / Diego Todescato ; orientadora, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza ; coorientador, Antonio Augusto Ulson de Souza ; coorientador, Vitor Jorge Pais Vilar. 2019.

129 p.

Tese de doutorado Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Petróleo. 3. Biossorvente. 4. Cromo. I. Ulson de Souza, Selene Maria Arruda Guelli. II. Ulson de Souza, Antonio Augusto. III. Pais Vilar, Vitor Jorge. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. V. Título.

Diego Todescato

**UTILIZAÇÃO DE BIOSSORVENTES NA REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS  
EM DERRAMAMENTOS E REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO DE EFLUENTES  
DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane da Costa Bresolin  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes  
Universidade Federal do Rio Grande – FURG-SAP

Prof. Dr. Adriano da Silva  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Prof. Dr. Natan Padoin  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia química.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene M. de A. Guelli Ulson de Souza  
Orientadora

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2019.

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.

## AGRADECIMENTOS

Aos professores Selene M. A. Guelli Ulson de Souza e Antônio Augusto Ulson de Souza, pela orientação, apoio e oportunidade para o desenvolvimento do trabalho junto ao LABMASSA - Laboratório de Transferência de Massa e exemplo de seriedade, competência e ética.

Ao Doutor Vitor Jorge Pais Vilar, pelo apoio e orientação durante o doutorado sanduíche na FEUP, em Portugal.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, pelo suporte financeiro concedido através da bolsa de doutorado sanduíche.

À ANP-MME/MCT-PRH09, pela bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Clovis Maliska e Tatiane Schweitzer, por todo auxílio junto ao PRH09.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade outorgada.

Aos colegas do LABMASSA - Laboratório de Transferência de Massa e do LABSIN - Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos.

Aos colegas do Laboratório LSRE/LCM (FEUP).

À Fabíola e Diego Mayer, por toda a ajuda para o desenvolvimento deste trabalho.

À Danielle Maass, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos que sempre estiveram presentes tornando os dias melhores, Tiago, Fagner, Adriane, Aline, Janaina, Ale, Bruna, Michela e Simone.

Aos novos amigos além mar, Francisca, João, Maria, Marta, Pedro, Enrico, Ana Isabel, Isa, Carlos e Juliane.

Em especial aos meus pais, Valdemir e Elsa, pela educação, incentivo, amor e exemplos a serem seguidos.

A Deus, por ser o meu refúgio e minha fortaleza em todos os momentos.

E a todos que, embora não citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Preocupe-se mais com seu caráter do que com sua reputação. Caráter é aquilo que você é, reputação é apenas o que os outros pensam que você é.”

(John Wooden)

## RESUMO

O presente trabalho reporta o efeito da viscosidade do óleo na capacidade de sorção da cortiça utilizando 5 tipos de óleos. Neste trabalho também é avaliada a cortiça como biossorvente no tratamento de águas contaminadas com cromo. A primeira etapa deste trabalho consiste na utilização de grânulos de cortiça para limpeza de derrames de petróleo bruto ou derivados de petróleo. Nesse processo, os grânulos surgem como uma opção promissora devido às suas propriedades únicas, que permitem uma elevada capacidade de sorção de óleo, baixa captação de água e excelente reutilização. O efeito da viscosidade do óleo na capacidade de sorção da cortiça foi avaliado utilizando 5 tipos de óleos (óleo lubrificante:  $5,7 \text{ gÓleo gCortiça}^{-1}$ ; Petróleo Marlim:  $4,2 \text{ gÓleo gCortiça}^{-1}$ ; Petróleo Leve:  $3,0 \text{ gÓleo gCortiça}^{-1}$ ; biodiesel:  $2,6 \text{ gÓleo gCortiça}^{-1}$  e diesel:  $2,0 \text{ gÓleo gCortiça}^{-1}$ ). A capacidade de sorção de cortiça para o petróleo leve também foi avaliada em função da temperatura e do tamanho das partículas sorventes. Adicionalmente, melhorias na recuperação de óleo de sorventes de cortiça por um processo de compressão mecânica foram alcançadas como resultado de um planejamento de Experimentos (DOE) usando a Metodologia de Superfície de Resposta. Esse tratamento de dados forneceu resultados notáveis em termos de reutilização do sorvente de cortiça, já que a capacidade de sorção do óleo foi preservada após 30 ciclos de etapas de compressão por sorção. Os óleos sorvidos podem ser removidos da superfície sorvente, recolhidos simplesmente compressão dos grânulos de cortiça e reutilizando-os. A melhor região operacional rendeu cerca de 80% de recuperação de óleo, usando uma massa de cortiça de 8,85 g (tamanho de partícula de 2,0 - 4,0 mm) carregada com 43,5 mL de óleo, a 5,4 bar, utilizando duas compressões com duração de 2 min cada. A segunda etapa deste trabalho consiste na utilização de doadores de elétrons baseados nos grânulos de cortiça, capazes de remover Cr (VI). Este biossorvente promove a redução de espécies de cromo hexavalente ao seu estado trivalente, através da oxidação em sua superfície. Além disso, a ligação química adicional de Cr (III) aos grupos funcionais carregados negativamente presentes na superfície da cortiça também foi avaliada. A eficiência de remoção de cromo total e hexavalente foi avaliada em função de diversos parâmetros, como pH inicial da solução (1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0), biomassa (S/L = 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 e 6,0 g L<sup>-1</sup>) e concentração de Cr (VI) (1,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 15,0, 20,0, 30,0 e 40,0 mg L<sup>-1</sup>). A capacidade de redução de Cr (VI) pelos grânulos de cortiça foi de aproximadamente 4,2 mmol g<sup>-1</sup>, e a capacidade de adsorção de Cr (III) pela biomassa oxidada foi de 2,8 mmol g<sup>-1</sup>. A energia de ativação obtida para a remoção de Cr (VI) foi de 39,68 kJ mol<sup>-1</sup>. Um modelo cinético baseado na reação redox entre espécies de Cr (VI) e compostos orgânicos da superfície do biossorvente foi capaz de se ajustar aos valores cinéticos experimentais. A cinética de redução de Cr (VI) em regime contínuo também foi avaliada em diferentes vazões (5 e 10 mL min<sup>-1</sup>), com uma solução de alimentação de 10 mg L<sup>-1</sup> de Cr (VI), utilizando uma coluna de leito fixo.

**Palavras-chave:** Cortiça. Derramamento de óleo. Petróleo. Recuperação de Petróleo. Cromo hexavalente. Cromo trivalente.

## ABSTRACT

The present work reports the effect of oil viscosity on sorption capacity of cork using 5 types of oils. In this work, cork is also evaluated as a biosorbent in the treatment of water contaminated with chromium. The first step is to use cork granules to clean up spills of crude oil or petroleum products. In this process, the granules appear as a promising option due to their unique properties, which allow a high sorption capacity of oil, low water uptake and excellent reuse. The effect of oil viscosity on the sorption capacity of cork was evaluated using five types of oils (lubricating oil:  $5.7 \text{ g}_{\text{Oil}} \text{ g}_{\text{Cork}}^{-1}$ ; Marlin Oil:  $4.2 \text{ g}_{\text{Oil}} \text{ g}_{\text{Cork}}^{-1}$ ; Light Oil:  $3.0 \text{ g}_{\text{Oil}} \text{ g}_{\text{Cork}}^{-1}$ ; biodiesel:  $2.6 \text{ g}_{\text{Oil}} \text{ g}_{\text{Cork}}^{-1}$  e diesel:  $2.0 \text{ g}_{\text{Oil}} \text{ g}_{\text{Cork}}^{-1}$ ). The sorption capacity of cork for light petroleum was also evaluated as a function of the temperature and the size of the sorbent particles. Additionally, improvements in the recovery of oil from cork by a mechanical compression process were achieved as result of an Design of experiments (DOE) using the Response Surface Methodology. This statistical technique provided remarkable results in terms of reuse of the cork, since the sorption capacity of the oil was preserved after 30 cycles of sorption/compression stages. The sorbed oils can be removed from the sorbent surface, collected by compression of the cork granules and reusing them. The best operating region yielded about 80% oil recovery, using a cork mass of 8.85 g (particle size 2.0 - 4.0 mm) loaded with 43.5 ml of lubricating oil, at 5.4 bar, using two compressions lasting 2 min each. The second step consists in the use of electron donors based on the cork granules, capable of removing Cr (VI). This biosorbent promotes the reduction of hexavalent chromium species to their trivalent state, through the oxidation of their surface. In addition, the additional chemical bonding of Cr (III) to the negatively charged functional groups present on the cork surface was also evaluated. The removal efficiency of total and hexavalent chromium was evaluated as a function of several parameters, such as initial solution pH (1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 and 4.0), biomass ( $S / L = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0$  and  $6.0 \text{ g L}^{-1}$ ) and Cr (VI) concentration (1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0 and  $40.0 \text{ mg L}^{-1}$ ). The Cr (VI) reduction capacity of the cork granules was approximately  $4.2 \text{ mmol g}^{-1}$ , and the Cr (III) adsorption capacity of the oxidized biomass was  $2.8 \text{ mmol g}^{-1}$ . The activation energy obtained for the removal of Cr (VI) was  $39.68 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A kinetic model based on the redox reaction between Cr (VI) species and organic compounds on the surface of the biosorbent was able to fit well the kinetic data. The kinetics of continuous Cr (VI) reduction was also evaluated in different flow rates (5 and  $10 \text{ mL min}^{-1}$ ), with a feed solution of Cr (VI)  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , using a bed column fixed.

**Keywords:** Cork. Oil spill. Petroleum. Oil Recovery; Hexavalent chromium. Trivalent chromium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Constituição do petróleo. ....	23
Figura 2. Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo. ....	25
Figura 3. Faixa de destilação, frações básicas e suas aplicações. ....	26
Figura 4. Principais processos que ocorrem durante um derramamento. ....	31
Figura 5. Relação dos processos naturais atuantes em um derrame de petróleo no mar. ....	32
Figura 6. Equipamento utilizado para ensaios de adsorção com cortiça. ....	41
Figura 7. Equipamento utilizado para remoção de óleos por pressão. ....	42
Figura 8. Micrografias MEV de partículas de cortiça: (a) Cortiça Natural; (b) Cortiça RGC. ....	45
Figura 9. a) FTIR da Cortiça natural e RGC; b) Derivada FTIR ampliada na faixa de 1900 – 800 cm <sup>-1</sup> . (----) Cortiça Natural, (—) RGC. ....	46
Figura 10. Curva das amostras de cortiça: a) Cortiça Natural; b) RGC; TGA (—) e DrTGA (----). ....	49
Figura 11. Capacidades de sorção de petróleo leve por RGC em função do tempo de contato. a) efeito de agitação (T = 25 °C; tamanho de partícula = 2,0 - 4,0 mm): (■) 20 rpm; (●) 40 rpm; b) Efeito da Temperatura: (●) 10 °C; (■) 25 °C (Agitação = 20 rpm; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm); c) Efeito do diâmetro de partícula: (■) 2,0 – 4,0 mm; (●) 1,0 – 2,0 mm (T = 25 °C; Agitação = 20 rpm). Condições: V = 45 mL; Massa cortiça = 1,0 g. ....	50
Figura 12. Capacidade de sorção das partículas RGC em função do tempo de contato para diferentes tipos de óleos: (▲) – Óleo lubrificante; (●) – Petróleo Marlim; (■) – Petróleo Leve; (▼) – Biodiesel (B100); (◄) – Diesel. Condições: V = 45 mL; Massa cortiça = 1,0 g; T = 25 °C; Agitação = 20 rpm; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm. ....	53
Figura 13. (a) Percentual de recuperação de óleo em função do tempo de compressão; (b) Percentual de recuperação de óleo em função do tempo de compressão e do número de compressões: (□) – N <sub>c</sub> = 1; (■) – N <sub>c</sub> = 2; (■) – N <sub>c</sub> = 3; (■) – N <sub>c</sub> = 4. Condições: Tamanho de Partícula = 2,0 – 4,0 mm; Pressão = 5,0 bar; Massa de RGC = 15,0 g; Tempo de compressão = 1 min. ....	54
Figura 14. Gráfico de Pareto. ....	57
Figura 15. Superfície de resposta para Pressão versus Massa Cortiça. ....	58

Figura 16. Superfície de resposta para N° Compressões versus Tempo Compressão.	58
Figura 17. Reutilização de partículas RGC em ciclos consecutivos de saturação/compressão. (▲) – $R$ (%); (●) – $q_{comp}$ ; (■) – $q_{sat}$ ; Condições: $m_c = 8,85$ g; $P = 5,4$ bar; $N_c = 2$ unit; $t_c = 2$ min; $t_w = 1$ min. (a) Petróleo leve; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm; (b) Petróleo leve; Tamanho de partícula = 1,0 – 2,0 mm; c) Petróleo Marlim; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm; d) Óleo lubrificante; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm.	59
Figura 18. Micrografias MEV de células RGC após 10 ciclos: (a) com Petróleo leve; (b) com Petróleo de Marlim.	61
Figura 19. Reutilização de partículas RGC em ciclos consecutivos de saturação / compressão com óleo lubrificante: (▲) – $R$ (%); (●) – $q_{comp}$ ; (■) – $q_{sat}$ ; Condições: Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm; Massa de cortiça = 8,85 g; Pressão = 5,4 bar; Número de Ciclos = 2; Tempo de Compressão = 2 min; $t_w = 1$ min.	61
Figura 20. a) Mudança na coloração óleo lubrificante com o passar dos ciclos (1, 5, 10, 20 e 30); b) Grânulos de RGC após 30 ciclos.	62
Figura 21. Sobreiro após a remoção das cascas (cortiça), remoção da cortiça e produção de rolhas.	71
Figura 22. Curva de ruptura em coluna de leite fixo em condições ideais.	74
Figura 23. Esquema de saturação de uma coluna de leite fixo ideal ou curva de ruptura.	74
Figura 24. Instalação experimental para realização dos ensaios em coluna de leite fixo com Cortiça.	80
Figura 25. a) COT; b) Polifenóis. (■) 1° ciclo de lavagem; (●) 2° ciclo de lavagem; (▲) 3° ciclo de lavagem.	87
Figura 26. Redução de Cr (VI) pela cortiça. Condições: Concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L <sup>-1</sup> ; 4,0 g L <sup>-1</sup> de biomassa; pH <sub>0</sub> 3,0 e T = 25 °. (■) $C_{Cr(VI)}$ ; (●) $C_{Cr(Total)}$ ; (□) $C_{Cr(III)}$ ; (▲) $q_{Cr(III)}$ ; (★) pH;	89
Figura 27. Cinética de remoção Cr (III). Condições: 5 mg L <sup>-1</sup> , T = 25 °C, pH <sub>0</sub> 3,0, agitação 40 rpm.	90
Figura 28. Redução de Cr (VI) com diferentes concentrações de biomassa e ajuste ao modelo cinético. Condições: temperatura 25°C, agitação 40 rpm, concentração de Cr (VI) de 5,0 mg L <sup>-1</sup> e pH 1,5. a) 0,5 g L <sup>-1</sup> ; b) 1,0 g L <sup>-1</sup> ; c) 4,0 g L <sup>-1</sup> ; d) 6,0 g L <sup>-1</sup> ;	91

Figura 29. Diagrama de especiação de Cr (VI) em função do pH (a) Para uma concentração de aproximadamente 5 mg L <sup>-1</sup> e Temperatura 10 °C; (b) Para uma concentração de 5 mg L <sup>-1</sup> e Temperatura 40 °C; (c) Para uma concentração de 300 mg L <sup>-1</sup> e temperatura de 25 °C utilizando <i>software MINEQL</i> . .....	92
Figura 30. Eficiência de remoção do cromo total em diferentes valores de pH. Condições: 5 mg L <sup>-1</sup> de Cr (VI), concentração de biomassa de 4 g L <sup>-1</sup> , temperatura de 25 °C. (■) 1 h; (●) 2 h; (✱) 3 h; (▼) 4 h; (▲) 6 h; (★) 18 h; (◆) 30 h (●) 72 h. ....	94
Figura 31. Redução de Cr (VI) com diferentes pH e ajuste ao modelo cinético. Condições: temperatura 25 °C, agitação 40 rpm e concentração de biomassa 4,0 g L <sup>-1</sup> . a) pH 1,5; b) pH 2,0; c) pH 3,0; d) pH 4,0; .....	96
Figura 32. Redução de Cr (VI) com diferentes concentrações de Cr (VI) e ajuste ao modelo cinético. Condições: temperatura 25 °C, agitação 40 rpm e concentração de biomassa 4,0 mg L <sup>-1</sup> e pH 3,0. a) 1,0 g L <sup>-1</sup> ; b) 7,5 g L <sup>-1</sup> ; c) 15,0 g L <sup>-1</sup> ; d) 40,0 g L <sup>-1</sup> ;.....	97
Figura 33. Determinação energia de ativação por ln K vs. 1/T para a redução de Cr (VI). .....	99
Figura 34. Diagrama da fração molar das espécies de Cr (III) de acordo com o pH do meio. ....	100
Figura 35. Equilíbrio de cromo trivalente a) Concentração de cromo; b) Concentração de biomassa; c) pH da solução. (□) modelo; (▲) experimental.....	101
Figura 36. Verificação do tempo de residência por diferentes traçadores. Vazão de 10 mL min <sup>-1</sup> (■) Corante; (●) Nitrato.....	105
Figura 37. Comportamento das espécies de cromo na coluna de leito fixo. (■) Cr (VI); (●) Cr Total. Vazão 10 mL min <sup>-1</sup> .....	106
Figura 38. Comportamento das espécies de cromo na coluna de leito fixo após 2º ciclo. (■) Cr (VI); (●) Cr Total. Vazão 5 mL min <sup>-1</sup> . ....	106
Figura 39. Dessorção da coluna de leito fixo. ....	107
Figura 40. Micrografias MEV de células de cortiça após reação com cromo hexavalente. ....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico (% em massa). .....	22
Tabela 2. Classificação de petróleo conforme a densidade. ....	24
Tabela 3. Tipos de óleo em função de sua gravidade específica e sua permanência no ambiente. ....	32
Tabela 4. Fatores e níveis estudados no planejamento experimental com pontos axiais. ....	43
Tabela 5. Sumario dos resultados. ....	55
Tabela 6. Planejamento experimental fatorial 2 <sup>(4)</sup> com pontos axiais, respostas em termos do percentual de recuperação (%R) e os valores preditos. ....	56
Tabela 7. Setores industriais geradores de efluentes contendo íons metálicos. ....	65
Tabela 8. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem. Concentração de biomassa de 4 g L <sup>-1</sup> e pH 3,0. ....	99
Tabela 9. Parâmetros estimados a partir do modelo de equilíbrio para Cr (III) obtido no processo de redução de Cr (VI). ....	103
Tabela 10. Capacidade de diferentes materiais na redução de Cr (VI). ....	104

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

EAA Espectrometria de Absorção Atômica

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

FEUP Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)

MTZ Mass Transfer Zone (Zona de transferência de massa)

pH Potencial Hidrogeniônico

rpm Rotação por minuto

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $a_p$  Área específica da partícula ( $1 \text{ cm}^{-1}$ )
- $C_0$  Concentração inicial de metal na coluna ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mmol L}^{-1}$ )
- $C_E$  Concentração de íon metálico na fase líquida à entrada da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mmol L}^{-1}$ )
- $C_{\text{final}}$  Concentração final de metal após a etapa de adsorção ou dessorção ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mmol L}^{-1}$ )
- $C_H$  Concentração de prótons na solução ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
- $C_T$  Concentração total de espécies  $j$  na fase líquida ( $\text{mEq L}^{-1}$ )
- $C_M$  Concentração de espécies  $M$  na fase líquida ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
- $C_j$  Concentração de espécies  $j$  na fase fluida ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
- Coeficientes de difusividade homogênea no interior da partícula para cada espécie  $j$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
- $D_m$  Difusividade molecular do íons metálico ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
- Valor médio da distribuição de afinidade para o próton ( $i = 1$  grupos ácidos;  $i = 2$  grupos básicos) ( $\text{L mol}^{-1}$ )
- Constante de afinidade intrínseca do próton para os sítios de ligação  $i$  ( $\text{L mol}^{-1}$ )
- Coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula de espécies  $j$  ( $\text{cm s}^{-1}$ )
- $m_H$  Medida da heterogeneidade global da ligação dos prótons aos sítios ativos
- $q_M$  Concentração de espécies  $M$  na fase sólida ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
- $q_T$  Concentração total de espécies  $M$  na fase sólida ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
- Concentração de espécies  $j$  na fase sólida ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
- Concentração de equilíbrio de espécies  $j$  na fase sólida ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
- $Q_{\text{max}}$  Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
- $r_{\text{hyb}}$  Raio do íon hidratado ( $\text{Å}$ )
- $R^2$  Coeficiente de correlação
- $R$  Raio da partícula ( $\text{cm}$ )
- $t$  Tempo (s, min ou h)
- $t_{\text{Bp}}$  Tempo de ruptura (min ou h)
- $t_{\text{St}}$  Tempo estequiométrico (min ou h)
- $t_f$  Tempo final (min ou h)
- $V$  Volume da solução (L)
- $W$  Massa de cortiça (g)
- $\alpha$  Constante de seletividade

$\tau_{d,j}$  Tempo de difusão das espécies iônicas na partícula (s)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO .....	17
1.2	OBJETIVOS.....	17
1.2.1	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>17</b>
1.2.2	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>18</b>
1.3	ESTRUTURA DA TESE .....	18
<b>2</b>	<b>USO DE GRÂNULOS DE CORTIÇA COMO MATERIAL ALTERNATIVO E SUSTENTÁVEL PARA REMOÇÃO DE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS .....</b>	<b>21</b>
2.1	PETRÓLEO.....	21
2.1.1	<b>O petróleo no mundo.....</b>	<b>21</b>
2.1.2	<b>O petróleo no Brasil .....</b>	<b>21</b>
2.1.3	<b>Composição do Petróleo.....</b>	<b>22</b>
2.2	DESTILAÇÃO.....	24
2.3	ÓLEO DIESEL.....	26
2.4	BIODIESEL .....	27
2.5	LUBRIFICANTES .....	27
2.6	ÁGUA PRODUZIDA .....	28
2.7	DERRAMAMENTOS.....	30
2.7.1	<b>Barreiras de contenção e <i>skimmers</i>.....</b>	<b>33</b>
2.7.2	<b>Dispersantes Químicos .....</b>	<b>34</b>
2.8	CORTIÇA REGRANULADA (RGC) .....	36
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS - REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS.....</b>	<b>39</b>
3.1	MATERIAI UTILIZADO na REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS .....	39
3.1.1	<b>Adsorventes.....</b>	<b>39</b>
3.1.2	<b>Adsorbato.....</b>	<b>39</b>

3.2	MÉTODOS.....	39
<b>3.2.1</b>	<b>Preparação do biossorvente.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização do biossorvente .....</b>	<b>40</b>
3.2.2.1	Espectrofotometria de infravermelho (FTIR).....	40
3.2.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.2.2.3	Análise Térmica .....	40
3.2.2.4	Massa específica e viscosidade .....	41
<b>3.2.3</b>	<b>Cinéticas de adsorção de óleos .....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Ensaio de dessorção de óleos por compressão.....</b>	<b>42</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Planejamento experimental.....</b>	<b>43</b>
3.2.5.1	Planejamento composto central (Otimização).....	43
<b>3.2.6</b>	<b>Reutilização de partículas RGC: ciclos de compressão .....</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO - REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS</b>	<b>45</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE CORTIÇA.....	45
4.2	SORÇÃO DE ÓLEO: ESTUDOS CINÉTICOS.....	50
4.3	RECUPERAÇÃO DE ÓLEO POR COMPRESSÃO MECÂNICA.....	54
<b>4.3.1</b>	<b>Resultados preliminares.....</b>	<b>54</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Desenho composto central (CCD).....</b>	<b>55</b>
4.4	REUTILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS RGC: CICLOS DE COMPRESSÃO .....	59
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO - REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS.....</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>USO DE GRÂNULOS DE CORTIÇA NATURAL COMO DOADORES DE ELÉTRONS PARA REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE AO SEU ESTADO TRIVALENTE E REMOÇÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA .....</b>	<b>65</b>
6.1	METAIS .....	65
<b>6.1.1</b>	<b>Cromo.....</b>	<b>66</b>
6.2	MÉTODOS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE METAIS .....	67
6.3	ADSORÇÃO.....	68

6.4	BIOSSORÇÃO.....	68
<b>6.4.1</b>	<b>Energia de ativação da biossorção.....</b>	<b>69</b>
6.5	CORTIÇA.....	70
6.6	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	73
<b>7</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS - REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO.....</b>	<b>75</b>
<b>7.1.1</b>	<b>Preparação do biossorvente.....</b>	<b>75</b>
<b>7.1.2</b>	<b>Caracterização do biossorvente.....</b>	<b>76</b>
<b>7.1.3</b>	<b>Reagentes.....</b>	<b>76</b>
<b>7.1.4</b>	<b>Equipamentos e técnicas de análise.....</b>	<b>76</b>
7.1.4.1	Espectrofotometria UV/Vis.....	77
7.1.4.2	Espectrometria de absorção atômica em chama.....	77
7.1.4.3	Determinação do carbono orgânico total (TOC).....	77
<b>7.1.5</b>	<b>Experimentos em batelada.....</b>	<b>78</b>
7.1.5.1	Cinética de redução de cromo (VI).....	78
7.1.5.2	Cinética de biossorção de cromo (III).....	79
7.1.5.3	Cinética de redução de Cr (VI) em regime contínuo.....	79
7.1.5.4	Dessorção.....	80
<b>7.1.6</b>	<b>Modelagem matemática em sistema batelada.....</b>	<b>80</b>
7.1.6.1	Equilíbrio.....	80
7.1.6.2	Modelagem Matemática em Sistema Batelada.....	83
<b>8</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO - REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO.....</b>	<b>87</b>
8.1	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE.....	87
8.2	REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM BATELADA.....	88
<b>8.2.1</b>	<b>Efeito da concentração de biomassa.....</b>	<b>90</b>
<b>8.2.2</b>	<b>Avaliação da influência do pH.....</b>	<b>92</b>
<b>8.2.3</b>	<b>Efeito da concentração inicial.....</b>	<b>96</b>
<b>8.2.4</b>	<b>Efeito da temperatura.....</b>	<b>98</b>

<b>8.2.5</b>	<b>Remoção do cromo trivalente.....</b>	<b>100</b>
8.3	REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM SISTEMA CONTÍNUO.....	104
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO - REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO .....</b>	<b>109</b>
<b>10</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>110</b>
<b>11</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>111</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população, foi necessário expandir as atividades industriais ao longo dos últimos anos desta forma, aumentou-se a geração de efluentes, os quais se descartados sem tratamento prévio, diminuem a qualidade das águas e assim afetam todo o ecossistema. O despejo inadequado de poluentes em córregos, rios e lagos acaba tornando-os inaptos como fontes de água potável.

Desta forma, os reservatórios naturais vêm acumulando uma variedade de produtos químicos, provenientes de atividades industriais, agrícolas e urbanas. A presença de elementos potencialmente tóxicos é responsável por efeitos adversos sobre o ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública.

Nos processos de exploração de petróleo, após a perfuração dos poços, se o óleo não vem à superfície de forma espontânea, são realizados alguns estímulos, como a injeção de água ou gás.

Já nas refinarias, antes de entrar na torre de destilação, o petróleo deve passar pelo dessalgador, que é destinado à remoção de sais, sedimentos e água. Portanto, a água é gerada em grande quantidade e necessita de um tratamento adequado antes do seu descarte ou até mesmo a sua reutilização.

Esta água, que é produzida junto com o petróleo e o gás natural, é oleosa devido à presença de contaminantes orgânicos. Esses contaminantes podem exceder os limites permissíveis estabelecidos pela legislação ambiental vigente. Desta forma, é necessária a separação deste óleo para descarte da água ao mar.

Uma parte do óleo presente na água de produção está na forma de emulsão, sendo o diâmetro das gotas influenciado pelas partículas sólidas finamente divididas oriundas da perfuração, pela presença de moléculas surfactantes naturais do petróleo e ainda por produtos químicos utilizados para ocasionar a instabilidade destas emulsões no processo. O diâmetro das gotas nas águas produzidas situa-se abaixo de 50  $\mu\text{m}$ , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais (Veil et al., 2004).

Além do óleo, a água produzida apresenta outros compostos: Sólidos dissolvidos totais (SDT) – são constituintes inorgânicos compostos por cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). A concentração de SDT na água produzida varia

de valores menores que 100 até 300.000 mg L<sup>-1</sup>, dependendo da localização geográfica, idade e tipo do reservatório de petróleo (Stewart & Arnold, 2011). A salinidade da água produzida, portanto, pode variar de valores abaixo dos usualmente requeridos para a água potável (250 mg L<sup>-1</sup> para cloretos) até muito maiores do que o da água do mar (35.000 mg L<sup>-1</sup>); Materiais radioativos de ocorrência natural (MRON) – a fonte de radioatividade nas incrustações são os íons radioativos, principalmente o rádio, que é precipitado da água produzida juntamente com outros tipos de incrustações; Metais pesados – a água produzida pode conter traços de vários metais, como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco (Veil et al., 2004).

O descarte de metais no ecossistema é uma questão que tem causado grande preocupação às autoridades, comunidade e pesquisadores. A presença de metais pesados no ambiente tornou-se uma grande ameaça devido à sua tendência bio-acumulativa e elevada toxicidade. Por isso, é necessário remover estes metais dos efluentes industriais antes de serem descartados ao meio ambiente (Johnson et al., 2008).

Além da grande quantidade de água gerada na extração, os derramamentos, vazamentos de navios, plataformas ou tubulações geram um grave problema ambiental, causando uma grande poluição marinha. O óleo pode atingir diretamente os animais marinhos. A camada formada na superfície impossibilita a penetração dos raios solares e dificulta a fotossíntese das algas.

Os derramamentos acabam afetando a costa, onde ocasionam a destruição de manguezais, ou contaminação da faixa de areia, deixando as mesmas impróprias. A remoção deste óleo é lenta e muitas vezes parcial.

Assim, neste trabalho buscou-se estudar a remoção/recuperação de diferentes óleos utilizando-se cortiça regranulada, bem como a redução/remoção do Cromo com cortiça natural. Contudo, resultados preliminares demonstraram que remoção do Cromo trivalente pela cortiça não existia. Portanto, procurou-se estudar a redução do Cromo hexavalente. O interesse por reduzir o Cromo hexavalente é devido a ser muito mais tóxico em relação ao Cromo trivalente. Além disso, a utilização destes resíduos provém da necessidade de se reaproveitar a grande quantidade gerada anualmente. Assim sendo, buscou-se propor soluções a problemas de poluição ambiental provenientes da presença de óleos e Cromo.

## 1.1 CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

Existem muitos estudos reportados na literatura sobre a busca de novos adsorventes para a remoção de óleos e para metais, sendo que os biossorventes vêm se destacando com potencial aplicação nos processos industriais, quando encontrados em grande quantidade e baixo custo. Os quais pode-se destacar a cortiça para recuperação de óleos e remoção de metais.

Os resultados desta pesquisa serão de grande relevância para determinar a viabilidade técnica do uso da cortiça como biossorvente tanto na remoção/recuperação de óleos, quanto na redução/remoção de metais, através do processo de biossorção, visando a descontaminação de efluentes da indústria de petróleo e gás ou em derramamentos.

Para que seja possível a utilização dos resultados desta pesquisa sob o ponto de vista industrial, com foco na recuperação de óleos e remoção de metais, alguns requisitos devem ser satisfeitos visando a competitividade técnica e econômica do processo como:

- As biomassas devem ter uma capacidade de remoção elevada.
- As etapas de sorção e dessorção devem ser rápidas e eficientes.
- As biomassas utilizadas como biossorventes devem ser de origem natural, abundantes e de baixo custo.
- Os biossorventes devem ser reutilizáveis e adaptáveis às diferentes configurações dos equipamentos.
- A separação dos adsorbatos retidos nos adsorventes deve ser fácil e barata.

A principal contribuição desse trabalho é o estudo da capacidade de biossorção de diferentes óleos, por cortiça regranulada, e a biossorção de metais, como o cromo, por grânulos de cortiça natural. Pretende-se com os resultados deste trabalho determinar a viabilidade técnica da aplicação destes processos acoplados no tratamento de efluentes industriais, bem como estudar os mecanismos envolvidos nos processos.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção/recuperação de diferentes óleos, utilizando subproduto da indústria corticeira (Cortiça regranulada), bem como a redução/remoção das espécies de Cr (VI) e Cr (III), em solução aquosa, utilizando cortiça natural (*Quercus suber*) como bioissorvente.

### 1.2.2 Objetivos específicos

O desenvolvimento deste trabalho envolve os seguintes objetivos específicos:

#### Parte 1 - Remoção/Recuperação de óleos

- i. Avaliar o efeito de diferentes condições (temperatura, agitação, tipo de material e tamanho de partícula) na adsorção.
- ii. Avaliar a adsorção de diferentes óleos.
- iii. Avaliar e otimizar os fatores massa de cortiça, pressão, tempo de compressão e número de compressões na recuperação de óleos.
- iv. Avaliar a reutilização em ciclos adsorção/compressão.

#### Parte 2 - Redução/Remoção de cromo

- i. Avaliar o efeito de diferentes fatores (concentração de biomassa, pH, temperatura e concentração inicial de metal) no processo de redução Cr (VI) e de bioissorção de Cr (III).
- ii. Avaliar a capacidade de redução da espécie Cr (VI) pela cortiça.
- iii. Avaliar a capacidade de remoção da espécie Cr (III) proveniente da redução de Cr (VI).
- iv. Realizar ensaios de redução de Cr (VI) em regime contínuo (coluna de adsorção) obtendo a curva de ruptura.

### 1.3 ESTRUTURA DA TESE

Para uma melhor compreensão das atividades desenvolvidas, esta tese é dividida em duas partes: **Parte 1 - Remoção/Recuperação de óleos** e **Parte 2 - Redução/Remoção de cromo**.

A **Parte 1 - Remoção/Recuperação de óleos** está subdividida em quatro capítulos (revisão bibliográfica, material e métodos, resultados e discussão e conclusão). A revisão bibliográfica (Capítulo 2) contextualiza e apresenta a motivação para a realização do trabalho na busca por um material eficaz e sustentável para a remoção e recuperação de óleos em

derramamentos, delinea a problemática em que se insere, bem como os objetivos que o cercam. No material e métodos (Capítulo 3) são apresentadas as técnicas necessárias para caracterização dos óleos e adsorventes utilizados e o descritivo dos cálculos para determinar a capacidade de adsorção, e os procedimentos da análise estatística. Nos resultados e discussão (Capítulo 4) são apresentados os resultados relevantes para a otimização do processo de remoção e recuperação de óleo, capacidade de adsorção e um descritivo da morfologia do material. Ao final da Parte 1 é apresentada a conclusão (Capítulo 5) obtida referente à utilização de um material alternativo na remoção e recuperação de óleos.

A **Parte 2 - Redução/remoção de cromo** está subdividida em quatro capítulos (revisão bibliográfica, material e métodos, resultados e discussão e conclusão). A revisão bibliográfica (Capítulo 6) contextualiza e apresenta a motivação para a realização do trabalho na busca por materiais eficientes para redução e remoção de cromo, delinea a problemática em que se insere, destacando-se as principais técnicas e processos empregados, bem como os objetivos que o cercam. Nos material e métodos (Capítulo 7) são apresentadas as técnicas necessárias para caracterização e análises das soluções utilizadas e o descritivo de como foram conduzidos os experimentos e a modelagem matemática aplicada. Nos resultados e discussão (Capítulo 8) são apresentados os resultados relevantes para a otimização do processo de redução e remoção de cromo, em diferentes condições experimentais e sistemas, batelada ou leito fixo. Ao final da Parte 2 é apresentada a conclusão (Capítulo 9) obtida referente à utilização de um material alternativo e eficiente na redução e remoção de cromo.

**PARTE 1 - REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS**

## **2 USO DE GRÂNULOS DE CORTIÇA COMO MATERIAL ALTERNATIVO E SUSTENTÁVEL PARA REMOÇÃO DE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS**

Neste capítulo será apresentado o levantamento bibliográfico dos principais trabalhos abordando os aspectos fundamentais envolvidos no processo da indústria de petróleo.

### **2.1 PETRÓLEO**

Existem algumas teorias a respeito da origem do petróleo, sendo que etimologicamente significa óleo de pedra ou óleo mineral. A descoberta de grandes quantidades comerciais em 1859 na Pensilvânia, Estados Unidos, fez com que se tornasse indispensável para a civilização.

O processo que explica a origem do petróleo contribuiu para o descobrimento de novas jazidas, como também foi responsável por obter informações sobre sua composição química e suas propriedades. Devido a inúmeras aplicações como fonte de energia, o consumo de petróleo cresceu fortemente no século passado.

#### **2.1.1 O petróleo no mundo**

A produção mundial de petróleo ainda continua crescendo, de 2007 a 2017 o aumento foi de 12,5%, o qual foi de 0,7% em 2017 em comparação com o ano de 2016. As Américas Central e do Sul são responsáveis por 7,8% da produção mundial mas essa contribuição vem caindo com o passar dos anos (Global, 2018).

#### **2.1.2 O petróleo no Brasil**

O primeiro campo comercial brasileiro foi descoberto em 1941, em Candeias, na Bahia. Em 1953, o governo de Getúlio Vargas instituiu o monopólio estatal e criou a Petrobras, que deu partida decisiva nas pesquisas do petróleo brasileiro.

Desde sua criação, a Petrobras já descobriu e explora uma grande quantidade de poços de petróleo ao longo de todo o território nacional. Além disso, cada década de

existência da empresa é marcada por avanços tecnológicos de grande relevância na exploração do petróleo no país (Thomas et al., 2004).

A produção brasileira aumentou em 2017 em relação 2016, cerca de 4,8%, mas no acumulado dos últimos 10 anos soma um aumento de 49,3%. A produção nacional hoje é responsável por aproximadamente 3,0% da produção mundial. Em relação ao consumo, o país teve uma redução nos últimos anos, mas em 2017 ocorreu um aumento de 0,1% em relação 2016 (Global, 2018).

### 2.1.3 Composição do Petróleo

Segundo Farah (2012), as diferentes famílias de hidrocarbonetos presentes no petróleo apresentam propriedades bem distintas entre si, o que reflete em suas características, que variam bastante de acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante - parafínicos, naftênicos e aromáticos. O petróleo, à temperatura ambiente, é inflamável e sua densidade pode variar, entre 0,75 e 1,0. Apesar das diferenças em suas características físicas, a sua composição elementar, apresentada na Tabela 1, varia pouco.

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico (% em massa).

<b>Elemento</b>	<b>Composição</b>
Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%

Fonte: Thomas et al. (2004).

A elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação aos outros constituintes existentes no petróleo mostra que os hidrocarbonetos são seus principais constituintes, alcançando mais de 90% de sua composição. No entanto, as diferenças entre as propriedades físicas e químicas desses hidrocarbonetos são elevadas, o que resulta em uma diversidade de características dos petróleos para uma faixa estreita de variação de composição elementar de óleo bruto (Farah, 2012). A Figura 1 apresenta a constituição do petróleo, conforme a classificação.

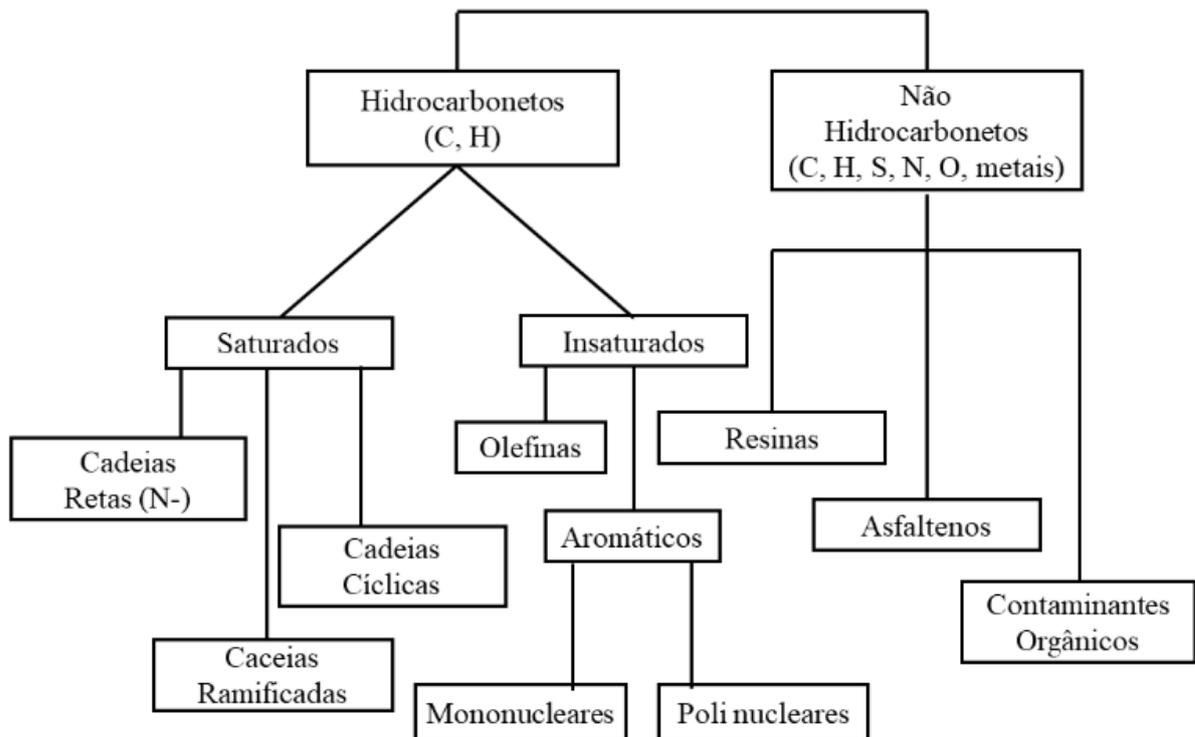
Os hidrocarbonetos presentes no petróleo (óleo cru) são responsáveis por conferirem características aos derivados, estão na forma de três classes: Alcanos ou parafínicos,

cicloalcanos e naftênicos. Segundo Speight (2001), o teor de hidrocarbonetos pode variar de aproximadamente 70% para petróleos pesados a 98% para petróleos leves.

Os não hidrocarbonetos estão na forma de asfaltenos, resinas e contaminantes. Os asfaltenos e resinas fazem parte do resíduo do petróleo obtido na destilação.

A classificação química mais aceita está baseada nos teores de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos, enxofre, asfaltenos e de resinas que ocorrem na fração com ponto de ebulição acima de 210 °C.

Figura 1. Constituição do petróleo.



Fonte: Farah (2012).

A qualificação do petróleo é importante em todas as fases da indústria, da exploração, distribuição e refino.

Na indústria do petróleo, é comum usar a escala grau API (American Petroleum Institute) (Eq. 1) como medida de densidade que é definida da seguinte forma:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (1)$$

onde  $d_{15,6/15,6}$  representa a densidade relativa do produto a 15,6 °C/15,6 °C.

A densidade é um excelente indicador do teor de frações leves no petróleo, possibilitando uma classificação simples e direta, como é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação de petróleo conforme a densidade.

Densidade (°API)	Classificação
API ≥ 40	Extra leve
40 > API ≥ 33	Leve
33 > API ≥ 27	Médio
27 > API ≥ 19	Pesado
19 > API ≥ 15	Extra Pesado
API < 15	Asfáltico

Fonte: (Farah, 2012).

Outra classificação realizada para o petróleo, diz respeito aos seus constituintes, essas informações são de grande importância para geoquímicos até as refinarias. Os primeiros visam caracterizar o óleo para relacioná-lo a composição das rochas do campo produtor e medir o grau de degradação. Já as refinarias buscam obter antecipadamente a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas.

São muitos os processos de refino utilizados para a produção de derivados de petróleo. O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, e assim a obtenção de derivados de grande interesse comercial.

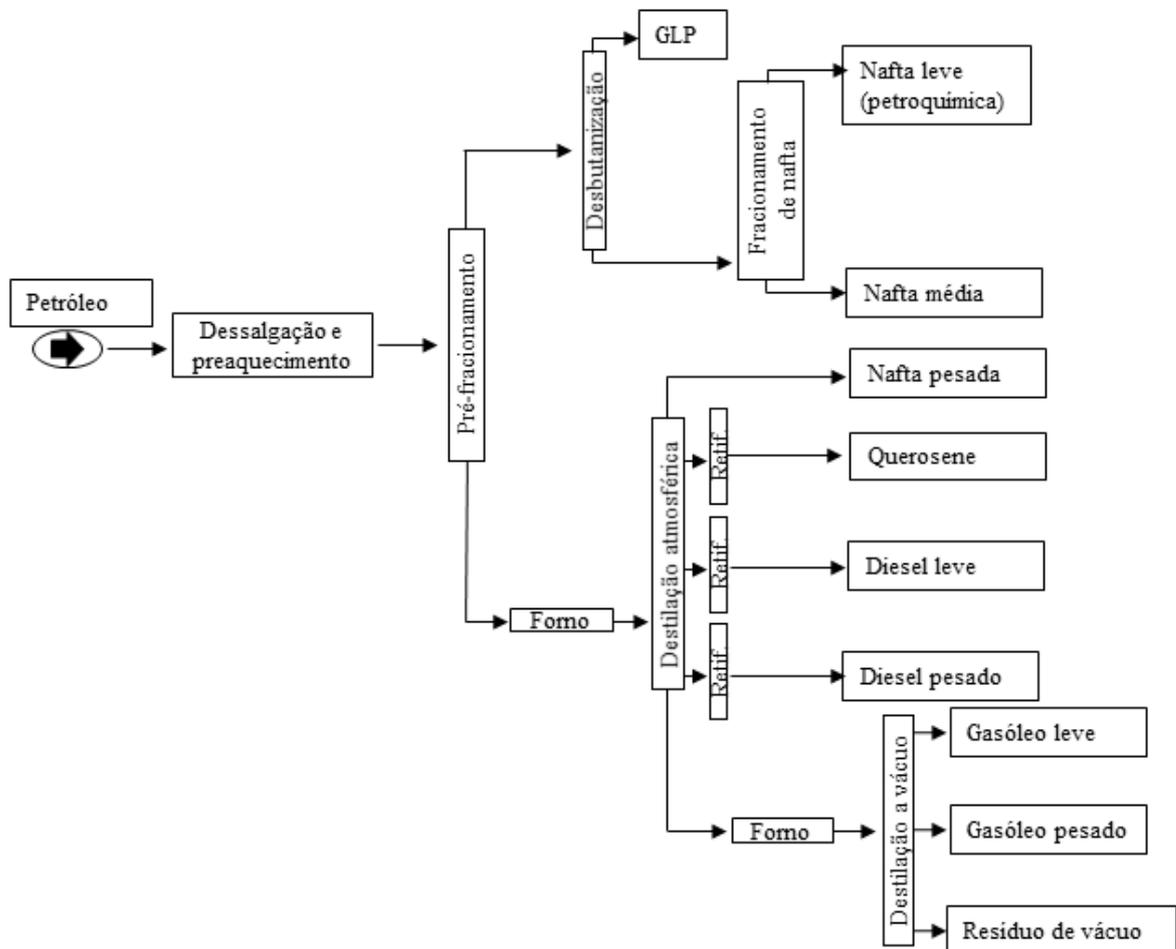
## 2.2 DESTILAÇÃO

As refinarias de petróleo são consideradas um complexo sistema, o qual englobam múltiplas operações. As operações empregadas em uma refinaria dependem das propriedades do petróleo que será utilizado, assim como os derivados desejados.

O processo básico de uma refinaria de petróleo que se inicia com a operação de preaquecimento e dessalgação, onde são removidas grande parte da água emulsionada e os sais dissolvidos nela. Em seguida, o petróleo é enviado para a torre de pré-fractionamento,

onde são separados os combustíveis leves. Os mesmos são enviados para a torre de desbutinizadora para separação GLP e nafta, que ainda pode ser fracionada em duas ou mais frações. O produto de fundo da torre de pré-fracionamento é aquecido a temperaturas elevadas para que sejam separados a nafta pesada, o querosene, e os gasóleos atmosféricos leve e pesado ou diesel. As frações desta etapa são retificadas para acerto do ponto de fulgor. O resíduo desta torre, resíduo atmosférico (RAT), segue para a destilação a vácuo, onde são obtidas frações pesadas e resíduo de vácuo (RV), como mostra o esquema da Figura 2.

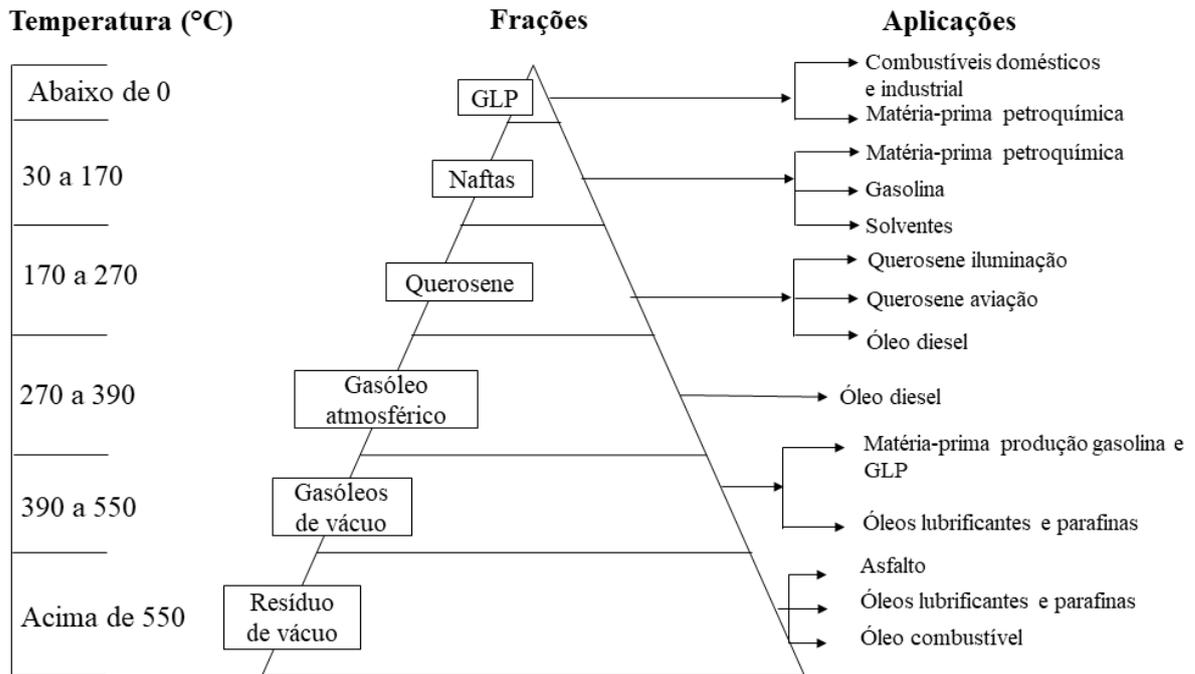
Figura 2. Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo.



Fonte: (Farah, 2012).

A destilação é um processo físico que separa seus constituintes de acordo com seu ponto de ebulição, obtendo frações como mostra a Figura 3.

Figura 3. Faixa de destilação, frações básicas e suas aplicações.



Fonte: (Farah, 2012).

### 2.3 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é definido como o derivado do petróleo constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono, onde a faixa de destilação situada entre 150 a 400 °C, o mesmo possui um conjunto de propriedades que permite a sua adequada utilização. Destaca-se como o combustível mais utilizado no país, principalmente no setor rodoviário, em função da matriz de transporte. O diesel distribuído e comercializado no país, recebe adição de Biodiesel, em percentagem regulamentada pela ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Os hidrocarbonetos parafínicos são os constituintes do óleo diesel que apresentam as melhores características de combustão, já hidrocarbonetos aromáticos são menos desejáveis, por apresentarem baixa qualidade de ignição, no motor de ciclo diesel.

A sua produção é baseada no processo de destilação a partir de cortes de gasóleo atmosféricos, leve e pesado, seguido de hidrodesulfurização.

## 2.4 BIODIESEL

A definição de biodiesel no Brasil é realizada pela ANP na forma de Regulamento Técnico nº 07/2008, que traz como sendo um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado por B100 (biodiesel puro)”.

O biodiesel é um biocombustível derivado do monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, e proveniente de fontes renováveis, que através de processos de polimento atinge propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel. Por esse motivo é um substituto natural do diesel.

A sua adição ao diesel teve início em 2004, em caráter experimental e, já no período de 2005 a 2007, com comercialização voluntária e teor de 2%, a obrigatoriedade foi realizada em janeiro de 2008. Com o passar do tempo esse percentual foi sucessivamente ampliado até o atual percentual de 8% e com previsão de aumento para 10% até março de 2019.

## 2.5 LUBRIFICANTES

Os óleos básicos minerais são constituídos de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, com menor proporção de aromáticos, produzidos a partir de gasóleos da destilação a vácuo ou de óleos desasfaltados, originários de petróleos selecionados para esse fim. Para a formulação dos mais diversos tipos de lubrificantes são utilizados óleos básicos, em mistura com diferentes aditivos dentre os quais se destacam: detergentes, dispersantes, inibidores de corrosão, aditivos para ajuste do índice de viscosidade, redutores do ponto de fluidez, antioxidantes, antiespumantes (Farah, 2012).

Os óleos lubrificantes podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais) ou produzidos em laboratório (óleos sintéticos), podendo ainda ser constituído pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos).

Os lubrificantes são compostos que quando colocados entre duas superfícies móveis ou uma superfície móvel e outra fixa, formam uma película protetora que tem por função principal reduzir o atrito, desgaste, bem como auxiliar no controle da temperatura e na vedação dos componentes de máquinas e motores. Também são responsáveis por proporcionar a limpeza das peças, protegendo contra a corrosão decorrente dos processos de

oxidação e evitam a entrada de impurezas. Podendo ser utilizados como agente de transmissão de força e movimento (Farah, 2012).

Os lubrificantes foram classificados por órgãos internacionais e montadoras de acordo com a sua viscosidade e com sua aplicabilidade. A classificação mais utilizada pela indústria automobilística são a SAE (Society Automotive of Engineers).

## 2.6 ÁGUA PRODUZIDA

Do ponto de vista ambiental, as refinarias tornaram-se grandes geradoras de poluição, pois são grandes consumidoras de água e de energia. Um grande número de substâncias químicas é gerado neste local, sendo que muitas deixam as unidades de processamento sob a forma de emissões atmosféricas, efluentes líquidos ou resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição (De Oliveira et al.). Basicamente, quatro tipos de efluentes líquidos são produzidos em uma refinaria: águas contaminadas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo, e efluentes sanitários, que quando descartados sem prévio tratamento podem gerar possíveis efeitos tóxicos ao meio ambiente (Mariano, 2005).

Os processos de exploração e produção de petróleo onshore e offshore geram uma grande quantidade de água que é produzida juntamente com o petróleo e o gás natural. O volume de água produzida pode ser de 80%, alcançando em alguns casos até 90% da produção. O aumento na produção de água tem relação com o tempo de exploração do campo petrolífero. A água pode ser oriunda da água de formação, água presente no reservatório e depende da geologia local ou da água que é injetada para auxiliar na retirada do petróleo, mantendo a pressão do reservatório durante os processos (Neff, 2002; Mirbagheri e Hosseini, 2005).

A água produzida tem uma composição química variada e complexa dependendo das condições geológicas, idade e posição do campo produtor.

De acordo com Yang (2006), o óleo total que é um dos constituintes da água produzida, pode ser subdividido da seguinte maneira:

- Óleo Disperso: o óleo encontrado na água produzida na forma de pequenas gotas. Essas gotas podem ser da ordem de submicrômetros a centenas de micrômetros. O óleo disperso poderá conter hidrocarbonetos aromáticos (HPAs) e alifáticos de cadeia longa (alcanos, alcenos e alcinos).

- Óleo Dissolvido: o óleo encontrado na água produzida na forma dissolvida. É constituído basicamente por hidrocarbonetos aromáticos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), NFD (naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno) e/ou alguns HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos) que são parcialmente solúveis e podem estar presentes em forma dissolvida na água e compostos fenólicos. Os ácidos orgânicos normalmente constituem óleo dissolvido, exceto quando as amostras de água produzida são acidificadas, e por este motivo, muitos desses ácidos são convertidos de solúveis em água (dissolvido) para solúveis em óleo (disperso).

A indústria petroquímica e de acabamento de metais produzem grande quantidade de óleo nos efluentes e estes poluentes podem estar presentes na forma livre, dispersa ou emulsionada, de acordo com o tamanho das partículas.

Além dos compostos orgânicos, são componentes da água produzida sais inorgânicos, metais pesados, sólidos, minerais radioativos e micro-organismos.

A salinidade é causada principalmente pelos íons dissolvidos cálcio e cloreto e pode alcançar valores abaixo da água do mar até valores muito altos (Mirbagheri e Hosseini, 2005). Os metais pesados também são encontrados em elevadas concentrações, sendo mais frequentemente detectados zinco, ferro, manganês e bário. Outros metais presentes são o cromo, chumbo, mercúrio, arsênio e cádmio (Neff, 2002).

Os compostos que estão presentes na água produzida possuem características químicas que os tornam tóxicos. Além disso, muitos deles estão em elevadas concentrações e, por esses motivos, se descartados sem um prévio tratamento podem afetar irreparavelmente e de forma intensa a vida aquática. Os impactos dependem do local do descarte. Em águas profundas, onde ocorre rápida diluição, os impactos biológicos e de bioacumulação podem ser limitados. Já em pequenos córregos, os impactos podem ser muitos grandes (Veil et al., 2004).

O óleo disperso pode contaminar sedimentos do fundo de rios, lagos e mar, quando se acumulam e na superfície, aumentam a demanda biológica de oxigênio. Os tratamentos mais utilizados removem o óleo disperso quando este se encontra na forma de gotas maiores do que 10  $\mu\text{m}$ , as gotas menores (óleo emulsionado) não são removidas e interferem nos posteriores processamentos da água, sendo um dos principais problemas das indústrias. As frações de hidrocarbonetos não aromáticos compõem o óleo disperso e são de baixa solubilidade em água e, portanto, menos tóxicos (Veil et al., 2004).

Devido aos impactos ambientais que foram citados, vários países estipularam em suas leis os limites máximos mensais e diários permitidos para o descarte de óleos e graxas na água produzida.

No Brasil, a resolução CONAMA 393 de 2007 (Brasil, 2005), que dispõe sobre o descarte contínuo de água de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, foi criada considerando a necessidade da produção de petróleo como uma das fontes da matriz energética brasileira e as condições limitantes técnicas e tecnológicas. Essa resolução definiu alguns termos relacionados à exploração marítima do petróleo e as questões ambientais diretamente relacionadas. O monitoramento do descarte contínuo em um corpo receptor deve ser feito e a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas deve ser de até 29 mg/L e o valor máximo diário de 42 mg/L (Brasil, 2005).

## 2.7 DERRAMAMENTOS

Os ecossistemas costeiros típicos da costa brasileira são compostos por manguezais, marismas, praias, costões rochosos, planícies de marés e recifes de coral. As águas costeiras e os fundos arenosos/rochosos rasos também são considerados ambientes costeiros. Com elevada riqueza biológica e complexidade trófica, os ecossistemas costeiros interagem entre si, através de transferência de energia, nutrientes, migração de espécies e através do ciclo reprodutivo de espécies que podem ocorrer em diferentes ecossistemas ao longo da vida. Por serem regiões costeiras, estes ecossistemas são bastante vulneráveis ao impacto dos vazamentos de óleo, pois:

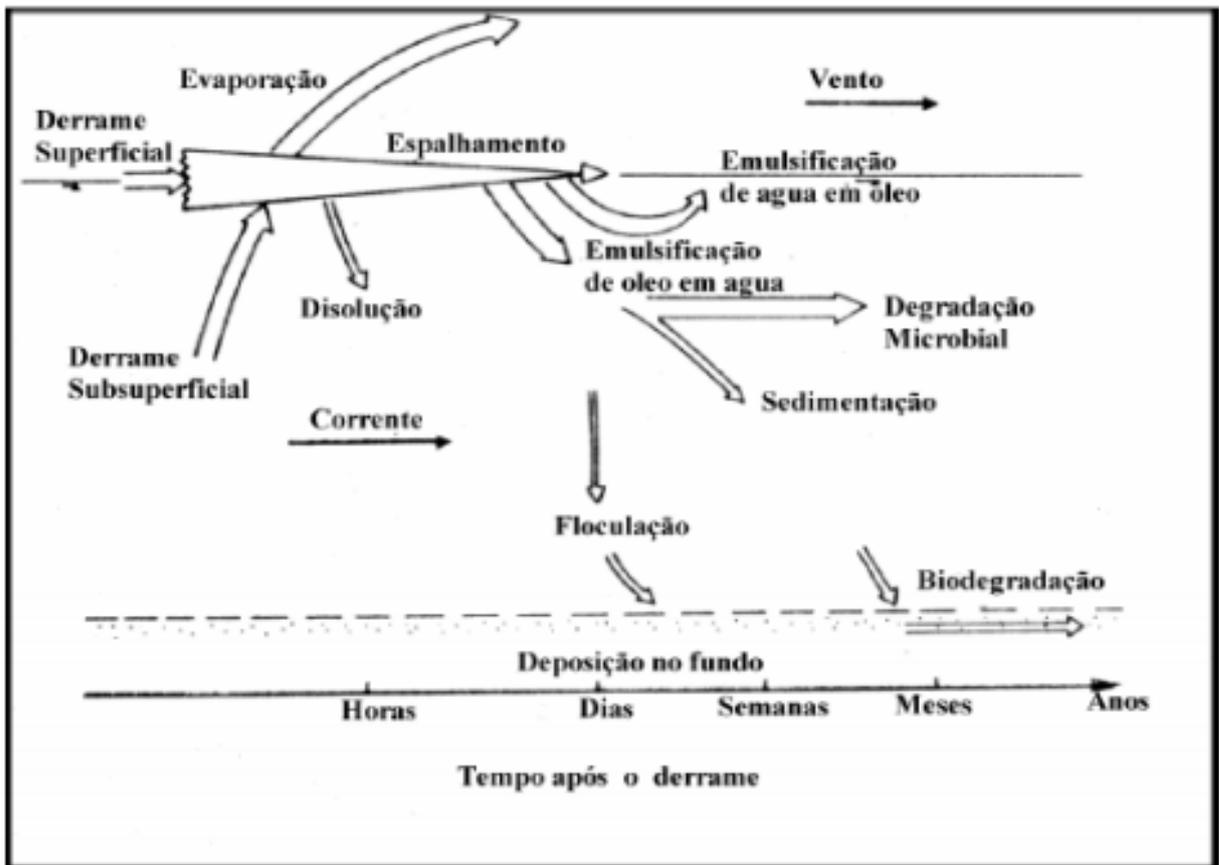
- A grande maioria dos acidentes ocorrem em águas costeiras, onde se concentram os navios, terminais e operações de carga e descarga.
- Os ecossistemas costeiros, com sua elevada biodiversidade estão sujeitos a uma variedade de impactos ambientais, especialmente os mais sensíveis como os manguezais, os ambientes abrigados das ondas e os recifes de coral.

Os derramamentos de petróleo são acontecimentos muito perigoso para o ecossistema aquático, visto a sua elevada toxicidade.

Uma vez derramado no mar, o óleo imediatamente sofre alterações da sua composição original, devido a uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos chamados conjuntamente de intemperismo. Este regime inicia-se imediatamente após o derrame e tem como característica processar a taxas variáveis dependendo do tipo de óleo e condições ambientais. A taxa do processo não é constante, sendo mais efetiva nos primeiros períodos do derrame (Cencig et al., 2000).

Os processos de espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação e dissolução são os mais importantes nos períodos iniciais de um derrame, enquanto que oxidação, sedimentação e biodegradação ocorrem a longo prazo.

Figura 4. Principais processos que ocorrem durante um derramamento.



Fonte:(Cencig et al., 2000).

Com o passar do tempo, o óleo no ambiente tem suas características iniciais alteradas, ficando com uma toxicidade menor, um aumento na densidade e viscosidade além de mais persistente a remoção.

Quando se trata com óleo derramado na água, é importante ter em mente a sua persistência no ambiente, a qual pode ser definida em função de sua gravidade específica (Institute, 1989).

Tabela 3. Tipos de óleo em função de sua gravidade específica e sua permanência no ambiente.

<b>Categoria</b>	<b>Persistência</b>	<b>Gravidade Específica</b>	<b>Exemplo</b>
Grupo I	Não persistente (*)	-	Gasolina
Grupo II	Persistente (+)	< 0,85	Diesel e óleos leves
Grupo III	Persistente (+)	0,85 < 0,95	Óleos intermediários
Grupo IV	Persistente (+)	0,95 < 1,0	Óleos pesados
Grupo V	Persistente (+)	> 1,0	Óleos com baixa API

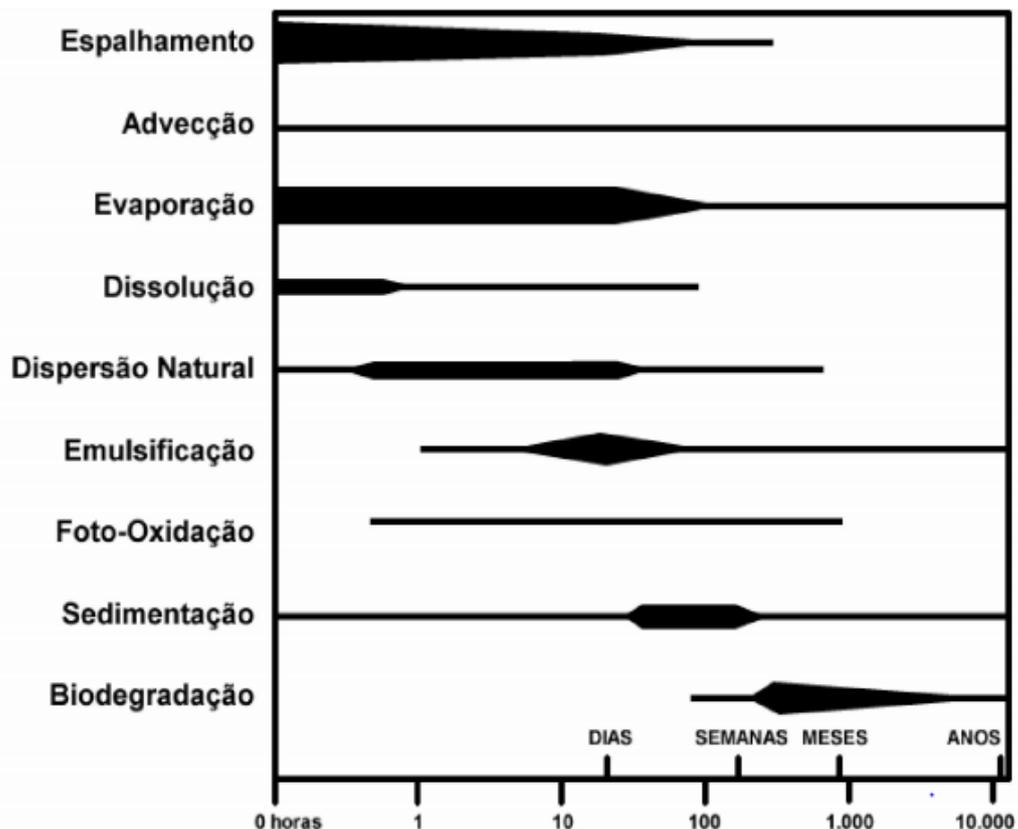
\* Óleos removidos naturalmente com meia vida de dias ou semanas.

+ Óleos com meia vida de meses ou anos.

Fonte: Adaptado (De Leão Craig et al., 2012).

Esta classificação permite que se tenha uma definição do comportamento do óleo após o derrame e da melhor forma para sua remoção. Óleos mais leves podem ser removidos naturalmente do ambiente, enquanto que os mais pesados necessitam de uma intervenção humana para sua eliminação.

Figura 5. Relação dos processos naturais atuantes em um derrame de petróleo no mar.



Fonte: (Cencig et al., 2000).

Diversos produtos e técnicas, como dispersantes, solidificadores, lanças, escumadeiras e sorventes foram desenvolvidos para separar o óleo da água com o objetivo de remover o óleo de vazamentos acidentais

Os sorventes são materiais que recuperam o óleo por absorção ou adsorção. O termo “sorção” é usado para se referir a ambos os processos. Absorventes de óleo compreendem uma ampla gama de produtos orgânicos ou inorgânicos, de fontes naturais (como casca, turfa, serragem, cortiça, pasta de papel, pedra-pomes e vermiculita) ou sintética (polipropileno, poliéster, zeólitas).

Para ser útil na limpeza de derramamentos de óleo, os sorventes precisam ser oleofílicos e hidrofóbicos. Embora possam ser usados como o único método de limpeza em pequenos derramamentos, os sorventes são usados com mais frequência para remover traços finais de óleo, ou em áreas que não podem ser alcançadas por escumadores (Oliveira, 2015).

Existem várias técnicas e equipamentos para combater, conter e recuperar óleos em um derramamento, incluindo em geral métodos físicos e químicos.

### **2.7.1 Barreiras de contenção e *skimmers***

As barreiras de contenção servem para conter derramamentos de petróleo e derivados, concentrando, bloqueando ou direcionando a mancha do óleo para áreas menos vulneráveis ou mais favoráveis ao seu recolhimento. Também podem ser utilizadas para preservar locais estratégicos, evitando a poluição de áreas de interesse ecológico ou socioeconômico.

Na maioria das vezes a contenção é trabalhada juntamente com a remoção da mancha, utilizando uma série de equipamentos como “*skimmers*”, barcaças recolhedoras, cordas oleofílicas, caminhões vácuo, absorventes granulados, entre outros. A aplicabilidade está associada ao tipo de óleo, extensão do derrame, locais atingidos, acessos e condições meteorológicas e oceanográficas. O uso de barreiras para conter e concentrar o óleo pode ser prejudicado pela tendência natural que o óleo possui de se espalhar conforme a influência das marés e ventos. Em águas agitadas, um derramamento do óleo com pouca viscosidade pode se espalhar com grande facilidade e o sistema de contenção se move lentamente enquanto

recuperam o óleo derramado. Desta forma, mesmo sendo totalmente operacional não será possível recolher mais do que pequena parte do óleo derramado (Szewczyk, 2006).

As limitações de tempo devem ser sempre muito bem avaliadas para não colocar o pessoal envolvido em risco. A ação de ventos, ondas e correntes reduz drasticamente a aptidão das barreiras de conter e dos “skimmers” de recolher o óleo. Na prática, a recuperação mais eficiente do óleo derramado é feita sob boas condições meteorológicas. Algumas barreiras são de tipos especiais como barreiras absorventes, barreiras antifogo, barreiras de bolha e barreiras de praia que têm utilização em locais mais específicos (Szewczyk, 2006).

Apesar das diferentes aplicações dos vários tipos de barreira, os elementos constitutivos normalmente são os mesmos:

- Flutuador de material flutuante;
- Elemento de tensão longitudinal para prover força para resistir às ações de vento, onda e corrente, através de lastro, mantendo a barreira na posição vertical na água;
- Saia: prevenir ou diminuir a fuga de óleo por baixo da barreira;
- Borda livre: prevenir ou reduzir a fuga de óleo por cima da barreira (De Leão Craig et al., 2012).

Existem vários modos de configurar barreiras no mar como as chamadas configurações em “J”, “U” ou “V”. A escolha de um ou outro procedimento está associada à disponibilidade de recursos e condições meteorológicas e oceanográficas.

### **2.7.2 Dispersantes Químicos**

Existem várias técnicas e equipamentos para combater, conter e recuperar um derramamento de óleo no mar, incluindo em geral métodos físicos e químicos. Os dispersantes químicos são um grupo de produtos químicos, que ao serem pulverizado nas manchas de óleo, aceleram o processo de dispersão natural a sua aplicação visa remover o óleo da superfície, particularmente quando a remoção mecânica não é possível, minimizando os impactos do óleo flutuante, por exemplo, para aves ou zonas costeiras sensíveis. Estes produtos químicos têm dois componentes essenciais: surfactantes e solventes.

Os agentes surfactantes são moléculas com afinidade para dois líquidos distintos que não se misturam, agindo como uma interface entre eles, reduzindo neste caso a tensão interfacial óleo-água, permitindo que o óleo penetre na água como pequenas partículas mais facilmente degradadas bactérias naturais.

A aplicação de dispersantes depende essencialmente de quatro fatores: tipo de óleo, condições do tempo, dimensão e localização da mancha e tipo de embarcações e aeronaves

disponíveis para a aplicação de dispersantes os dispersantes são pouco eficazes em óleos pesados pouco viscosos e flutuantes, uma vez que os dispersantes acabam por passar do óleo para a água antes da penetração do solvente.

Da mesma forma, após a formação de emulsões viscosas óleo-na-água, a eficácia dos dispersantes torna-se muito reduzida, sendo por isso a sua aplicação inadequada para óleos envelhecidos. A existência de agitação marítima também facilita a eficácia dos dispersantes (De Leão Craig et al., 2012).

Os tipos de dispersantes são: Dispersante convencional: o material ativo é diluído em solventes. A concentração do material ativo é baixa e o produto está pronto para uso. Não deve sofrer diluição na aplicação, ou antes, de ser aplicado. Dispersante concentrado solúvel em água: o material ativo é geralmente uma mistura de substâncias tensoativas e compostos oxigenados ou outros. É de base aquosa e pode sofrer diluição prévia para ser aplicado. Dispersante concentrado não solúvel em água: o material ativo é geralmente uma mistura de substâncias tensoativas, compostos oxigenados, hidrocarbonetos alifáticos ou outros. A sua concentração é elevada, implicando em um baixo consumo de produto. Normalmente é de base aquosa e deve ser aplicado sem diluição (De Leão Craig et al., 2012).

Os métodos e formas de aplicação dos dispersantes, no combate a vazamentos de óleo no mar, devem ser escolhidos levando-se em consideração uma série de fatores, o tipo e volume do óleo a ser disperso, características oceanográficas e meteorológicas, tipo de dispersante a ser utilizado e os equipamentos disponíveis para a aplicação (Szewczyk, 2006).

Para uma adequada dispersão do óleo na água, em situações de mar calmo, deve-se promover a agitação mecânica após a aplicação dos dispersantes.

Existem muitas formas de limpar o ambiente contaminado por óleo, e a escolha da técnica mais adequada é crucial para a minimização dos impactos ambientais decorrentes. Devido às dificuldades em retirar o óleo do mar, muitas vezes um derramamento de óleo resulta em contaminação da área costeira, gerando maior impacto ambiental e econômico.

Quando isso ocorre, estas estratégias de limpeza devem ser utilizadas. Porém, a grande maioria destes métodos pode causar algum tipo de dano adicional, podendo gerar impactos maiores que os do próprio petróleo. A opção pelo método a ser empregado vincula-se fortemente ao tipo de ecossistema impactado, levando-se em conta suas características e sensibilidade. Envolve também o tipo de óleo derramado e fatores técnicos, tais como acesso

e tipo de equipamento passível de ser utilizado, além do custo da operação. Frisa-se que uma má escolha do método de limpeza pode maximizar os danos ambientais.

Qualquer método de limpeza deve ser aplicado após o óleo ter sido, pelo menos em grande parte, retirado das águas próximas aos locais atingidos. As opções mais frequentemente utilizadas na limpeza dos ambientes costeiros são: limpeza natural, remoção manual, uso de materiais absorventes, bombeamento a vácuo, “skimmers” (equipamento desenvolvido para remover o óleo da superfície da água, utilizando discos giratórios e cordas absorventes), jateamento com água a diferentes pressões, jateamento com areia, corte de vegetação, queima in situ, trincheiras, remoção de sedimentos, biorremediação e produtos dispersantes (Cantagallo et al., 2007).

O petróleo e derivados são absorvidos devido à afinidade com o absorvente e pela grande superfície de contato existente. O absorvente de petróleo e seus derivados são indicados para recolhimento de combustíveis e óleos lubrificantes, com a vantagem de não absorverem água. Podem se apresentar na forma granulada, ou envolvida em tecidos porosos formando “salsichões” ou “almofadas”, sendo aplicados diretamente sobre o óleo. Podem absorver até 25 vezes seu próprio peso em petróleo e seus derivados (Szewczyk, 2006). Os absorventes sintéticos de óleo não absorvem água, flutuam, podem ser torcidos e reaproveitados. Diversos produtos estão disponíveis no mercado, sendo que a escolha do melhor absorvente deve ser feita criteriosamente, levando-se em conta as características do óleo, do ambiente e do próprio absorvente.

## 2.8 CORTIÇA REGRANULADA (RGC)

Segundo dados da Associação Portuguesa da Cortiça (APCOR), 34% da área mundial de sobreiro esta localizada em Portugal, o qual é responsável por 49% da produção mundial. Desta produção, a região do Alentejo é responsável por 84%. Embora 72% dos produtos de cortiça tenha como destino a indústria vinícola, a cada dia se tem buscado novas aplicações para a cortiça.

Para um melhor aproveitamento da cortiça, a mesma é separada por tipo. A primeira retirada da cortiça produz um tipo de cortiça conhecida como cortiça virgem, que tem uma superfície exterior muito irregular. Sucessivas colheitas produzem cortiça com uma superfície mais uniforme, e isto é conhecido como reprodução ou amadia cork. O primeiro lote de cortiça de reprodução, que ainda é ligeiramente irregular, é conhecido como cortiça

secundária e tem usos semelhantes como a cortiça virgem (moagem e aglomerados de cortiça granulada). Os pedaços de cortiça (falca) são obtidos a partir das sobras, constituídos por uma mistura de cortiça virgem, floema e xilema, sendo tradicionalmente retirados com um machado ou enxame dos ramos podados dos sobreiros (Gil, L. 1998; 2007; Oliveira, MA. e Oliveira, L. 2000).

Na composição da cortiça, a cortiça granulada é obtida por trituração de cortiça virgem, grumos, desperdícios e desperdícios de operações de processamento, como aparas, rolhas defeituosas, material remanescente de aglomerados (Gil, L. 2005),

Quando se fabrica cortiça aglomerada expandida, é utilizada uma rolha mais grossa, normalmente utilizando um tamanho de partícula na gama de 5-20 mm, mas que pode atingir 3–22 mm, obtida principalmente por moagem de cortiça virgem, galhos de carvalho (falca) podados e outros tipos menores de cortiça.

Para a indústria, os fragmentos de cortiça com um tamanho de partícula superior a 0,25 mm e inferior a 22,4 mm são considerados granulados. Partículas menores que 0,25 mm são consideradas pó de cortiça.

A cortiça granulada ou regranulada pode ser utilizada como produto final: tais como isolamento térmico, para preencher espaços vazios em paredes ou acima do teto do último andar de um edifício. A cortiça granulada é também utilizada para preparar argamassas com cimento, para certos elementos de construção e até mesmo para fabricar peças ou blocos de construção (Gil, L. 2009).

A rolha regranulada é obtida a partir de resíduos de aglomerado de cortiça expandida. Seu principal uso é o preenchimento de paredes, terraços e telhados. Também pode ser usada em misturas de concreto.

Embora a maioria dos estudos se concentre em granito de cortiça, um trabalho realizado por Sen et al., (2012) também fornece dados para “cortiça regranulada” ou “aglomerado preto”, que são subprodutos da produção de aglomerados com injeção de vapor acima de 300 °C.

A eficácia para a limpeza de derrames de petróleo deriva da hidrofobicidade da cortiça, uma característica que resulta de sua composição química e estrutura celular. Essa afinidade dos grânulos de cortiça para óleos e produtos orgânicos estimula a premissa deste estudo, que consiste na sua utilização como sorventes de substâncias oleosas emulsionadas ou

dispersas em águas residuárias. Óleos e graxas são poluentes que compreendem tais substâncias, juntamente com muitos outros com característica similar de ter uma afinidade muito baixa pela água (Sen et al., 2012).

### **3 MATERIAL E MÉTODOS - REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS**

Este capítulo tem como objetivo apresentar os procedimentos empregados, bem como os materiais e equipamentos utilizados para a obtenção dos dados relevantes à compreensão do processo de remoção/recuperação dos óleos utilizando cortiça.

As análises e ensaios experimentais foram realizados no LSRE/LCM (Laboratory of Separation and Reaction Engineering/Laboratory of Catalysis and Materials), localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, e no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### **3.1 MATERIAL UTILIZADO na REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS**

##### **3.1.1 Adsorventes**

O adsorvente utilizado em todas as análises foi o granulado de cortiça ou cortiça regranulada (RGC) fornecida pela empresa corticeira AMORIM (Portugal). A produção dos grânulos de RGC inclui um tratamento térmico a 380 °C com injeção de vapor.

##### **3.1.2 Adsorbato**

Os adsorbatos estudados, são dos mais diferentes óleos utilizados ou produzidos na indústria de petróleo e gás. Ao todo utilizou-se cinco (5) diferentes tipos de óleos: petróleo leve (PL), óleo lubrificante comercial (OL), fornecidos pela empresa GALP (Portugal), Petróleo Marlin (PP) e diesel comercial (DS-10), fornecidos pela empresa Petrobras, e biodiesel (B100), fornecido pela empresa Olfar S/A – Alimentos e Energia.

#### **3.2 MÉTODOS**

##### **3.2.1 Preparação do biossorvente**

Os grânulos de RGC obtidos passaram pelo processo de lavagem a 60 °C, utilizando água destilada em seguida foram secos a temperatura controlada de 60 °C durante o período de 24h. Os grânulos foram peneirados e separados em dois grupos diferentes: tamanho de

partícula do grupo A (1,0 – 2,0 mm) e tamanho de partícula do grupo B (2,0 – 4,0 mm). Os grupos foram homogeneizados e armazenados em sacos hermeticamente fechados.

### **3.2.2 Caracterização do biossorvente**

#### **3.2.2.1 Espectrofotometria de infravermelho (FTIR)**

As amostras de cortiça foram moídas em almofariz e secas em estufa a 65 °C por 24 horas. As determinações dos grupos funcionais na superfície do biossorvente foi efetuada por espectrometria de infravermelho. Foram realizadas análise da cortiça natural de diferentes anos de coleta, após tratamento térmico (RGC) e após a sorção de óleos. As amostras foram trituradas num almofariz até obtenção de um pó fino e homogêneo. Foram então, colocadas no suporte e introduzidas na câmara do espectrofotômetro (IRAffinity-1, Shimadzu). Os espectros foram registrados de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM), é uma análise que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários).

As imagens microscópicas das amostras foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de ultra resolução Hitachi, modelo SU-70 do CICECO – Instituto de materiais de Aveiro, departamento de química, Universidade de Aveiro, Portugal.

#### **3.2.2.3 Análise Térmica**

As análises térmicas das amostras foram avaliadas por meio das técnicas de termogravimétrica (TGA) e termo diferencial (DTA). A termogravimetria foi realizada em um equipamento TG 50 Shimadzu, na faixa de temperatura de 25 °C a 700 °C, em atmosfera de nitrogênio e oxigênio, óleos e cortiça, respectivamente. Ambos sob fluxo de 20  $\text{mL min}^{-1}$  e

taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Para avaliar as temperaturas de decomposição dos componentes, foi determinada a derivada da massa em relação à temperatura. As amostras utilizadas na análise termogravimétrica foram de aproximadamente  $10 \pm 1\text{ mg}$ .

#### 3.2.2.4 Massa específica e viscosidade

As densidades dos óleos utilizados foram determinadas com um densímetro digital (Anton Paar, modelo DMA). O medidor em questão permite que fluidos de 0 a  $3000\text{ kg m}^{-3}$  tenham sua densidade determinada em temperaturas da ordem de 0 a  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A precisão da medida da propriedade é de  $5 \times 10^{-3}\text{ kg m}^{-3}$  em temperaturas com incertezas de  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As viscosidades foram determinadas a pressão atmosférica em um viscosímetro Stabinger Aston Paar SVM 300 para temperatura de 25 a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.2.3 Cinéticas de adsorção de óleos

Os estudos cinéticos de sorção de óleos foram realizados em reatores de vidro de 50 mL contendo 45 mL de óleo, em banho termostático de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e com concentração de RGC de  $1,0\text{ g L}^{-1}$ . Os reatores foram agitados com agitação mecânica (agitador rotativo Figura 6) operando a 20 rpm. Foram realizadas cinéticas com diferença de agitação (sem agitação e 20 rpm), temperatura ( $10$  e  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e tamanho de partícula ( $1,0 - 2,0$  e  $2,0 - 4,0\text{ mm}$ ).

Figura 6. Equipamento utilizado para ensaios de adsorção com cortiça.



Fonte: Autor, 2018.

Em seguida foram avaliadas as cinéticas com os diferentes tipos de óleos: petróleo leve e Marlim, lubrificante comercial, diesel comercial e biodiesel. Os ensaios foram realizados em duplicata.

A capacidade de saturação ( $q_{sat}$ ) foi obtido através da Eq. (2).

$$q_{Sat} = \frac{m_{oc} - m_c}{m_c} \quad (2)$$

Em que,  $m_{oc}$  = massa final adsorvente e  $m_c$  = massa inicial de adsorvente.

### 3.2.4 Ensaio de dessorção de óleos por compressão

Os ensaios de dessorção foram realizados em batelada com prensa hidráulica, conforme Figura 7.

Figura 7. Equipamento utilizado para remoção de óleos por pressão.



Fonte: Autor (2018).

A capacidade de compressão ( $q_{comp}$ ) e a percentagem dessorvida ( $R(\%)$ ) é calculada a partir da quantidade de massa de cortiça ( $m_c$ ), a massa final da cortiça ( $m_{oc}$ ) e massa da cortiça ( $m_{ocd}$ ) após a compressão, foram determinadas conforme Eq. (3) e (4), respectivamente:

$$q_{Comp} = \frac{m_{oc} - m_{ocd}}{m_c} \quad (3)$$

Em que,  $m_{oc}$  = massa final RGC e óleo,  $m_c$  = massa inicial de RGC e  $m_{ocd}$  = massa cortiça após compressão.

(4)

$$R(\%) = \frac{m_{oc} - m_{ocd}}{m_{oc} - m_c} * 100$$

### 3.2.5 Planejamento experimental

O *software* STATISTICA® 10.0 foi utilizado para realizar as análises estatísticas dos planejamentos preliminar fatorial, planejamento composto central com um nível de significância de 5%.

As faixas estudadas para cada fator foram definidas em um estudo preliminar, tendo como base valores pré-estudados e avaliados. Desta forma determinou-se as variáveis que possuíam influência na recuperação de óleo.

#### 3.2.5.1 Planejamento composto central (Otimização)

Para avaliar a influência das variáveis independentes – Pressão ( $P$ ), Massa de Cortiça ( $m_c$ ), Número de Compressões ( $N_c$ ) e Tempo de compressão ( $t_c$ ) - sobre a variável dependente percentual de recuperação de óleo (%R), foi elaborado um planejamento fatorial composto central de 2 níveis [mínimo (-1) e máximo (+1)] com ponto central (0) e axiais (-2) e (2), denominado de modelo de ordem ( $2^k+2*k$ ), totalizando 27 experimentos laboratoriais, executados aleatoriamente e em duplicatas.

A Tabela 4 apresenta os níveis e os fatores estudados neste novo planejamento experimental com pontos axiais. A matriz do planejamento composto central com 27 experimentos é mostrada na Tabela 5 na seção de resultados.

Tabela 4. Fatores e níveis estudados no planejamento experimental com pontos axiais.

Símbolo	Variáveis	Níveis				
		-2	-1	0	+1	+2
A	Pressão, $P$ (bar)	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5
B	Massa Cortiça, $m_c$ (g)	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
C	Número de Compressões, $N_c$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
D	Tempo de Compressão, $t_c$ (min)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

### 3.2.6 Reutilização de partículas RGC: ciclos de compressão

Para verificar a estabilidade das partículas RGC como concentradores e recuperadores de óleo, a reutilização de partículas foi avaliada em ciclos consecutivos de saturação e recuperação.

Em cada ciclo, as partículas de RGC foram colocadas em um banho de óleo (relação sólido/líquido de  $0,1 \text{g}_{\text{cortiça}}/\text{g}_{\text{óleo}}$ ) e as compressões foram realizadas sob condições otimizadas ( $mc = 8,85 \text{ g}$ ;  $P = 5,4 \text{ bar}$ ;  $Nc = 2$ ;  $tc = 2 \text{ min}$ ). Os estudos de reutilização do RGC foram feitos usando petróleo leve, petróleo de Marlim e óleo lubrificante.

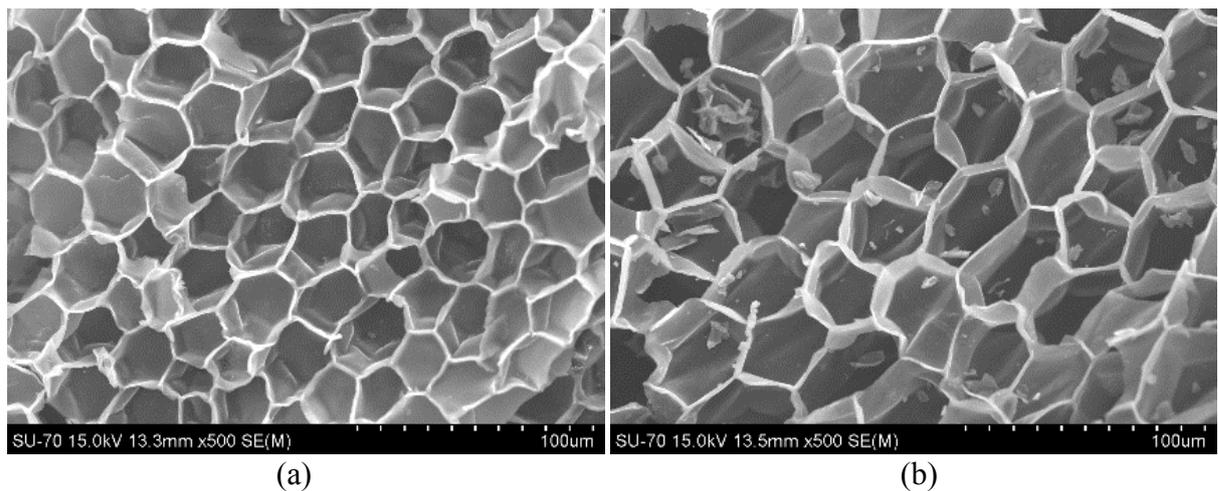
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO - REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes ao estudo da remoção e recuperação dos diferentes óleos. A discussão se dará em torno dos resultados referentes à influência de fatores, como diferentes massas de cortiça, pressão, número de compressões e tempo de compressão no processo remoção e recuperação de óleos.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DE CORTIÇA

As micrografias MEV apresentadas na Figura 8 mostram que a estrutura da cortiça é formada por células prismáticas poliédricas ocas.

Figura 8. Micrografias MEV de partículas de cortiça: (a) Cortiça Natural; (b) Cortiça RGC.



Fonte: Autor (2018).

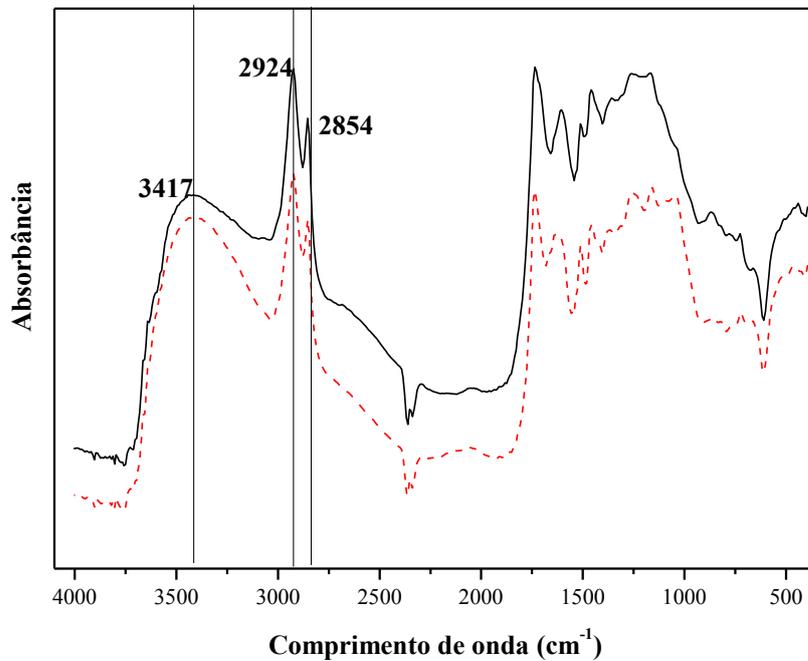
Quando observados a partir da direção radial, apresentam uma forma de “favo de mel” (Figura 8 a). Por outro lado, quando vistas através de direções transversais, são retangulares, parecendo uma “parede de tijolos” (Silva, S. *et al.*, 2005; Lequin *et al.*, 2010; Pintor *et al.*, 2012; Duarte e Bordado, 2015). É possível observar a partir da Figura 8 (b) que a estrutura de “favo de mel” é mantida mesmo após o tratamento térmico para obter as partículas de RGC.

A composição da cortiça inclui a suberina e a lignina como constituintes principais, sendo outros constituintes orgânicos, polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e extratos

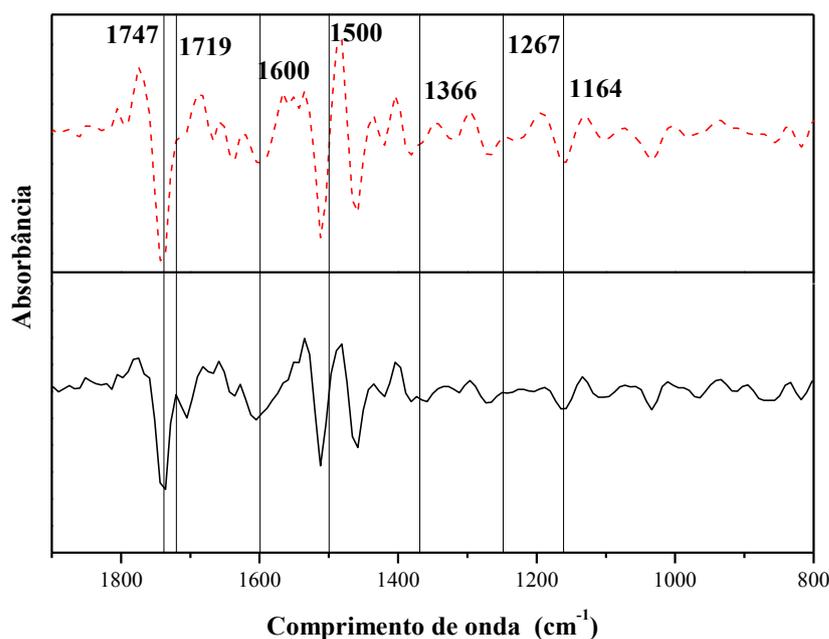
(ceras e taninos) (Pereira, 1988; Bento *et al.*, 2001; Silva, S. *et al.*, 2005). As células da cortiça natural são corrugadas. As ondulações têm variações dentro dos anéis de crescimento. Após o tratamento térmico, obtém-se um material de cortiça escura, as paredes celulares tendem a ficar planas (Figura 8 (b)) e o volume das células aumenta, o que é explicado pela alteração das paredes paralelamente à direção radial (Rosa e Fortes, 1988; Silva, S. *et al.*, 2005).

Os espectros de IV das amostras de cortiça natural e regranulada exibem modos vibracionais característicos de celulose e hidrocarbonetos (resultantes da cera) (Figura 9).

Figura 9. a) FTIR da Cortiça natural e RGC; b) Derivada FTIR ampliada na faixa de 1900 – 800  $\text{cm}^{-1}$ . (---) Cortiça Natural, (—) RGC



(a)



(b)

Fonte: Autor (2018).

O pico mais largo a  $3417\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de alongamento OH não livre. Os picos fortes a  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  correspondem à vibração de alongamento alifático simétrico e simétrico - CH, indicando a presença de cera vegetal que geralmente consiste em alcanos de cadeia longa, ácidos graxos, aldeídos, cetonas, ésteres e álcoois. Esses compostos também acabam formando a estrutura de celulose e hemicelulose (Neto et al., 1995; Ragle et al., 2016; Valix et al., 2017).

Devido à proximidade dos números de onda em um certo modo de vibração, ocorre uma sobreposição de banda no espectro de FTIR. Com o objetivo de mostrar a posição exata das bandas sobrepostas e reduzir os efeitos quadráticos do basal causado pelas partes do spreader, calculou-se uma derivada para cada espectro. Esta ferramenta matemática maximiza pontos onde há uma inclinação/concavidade da função (Do et al., 2017; Manohar et al., 2017) e foi usada para verificar as diferenças entre as duas partículas de rolhas. O tratamento a vapor das partículas de cortiça afetou principalmente as bandas na gama de comprimentos de onda de  $1800\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ , de acordo com a Figura 9 (b). A banda de estiramento C = O é forte em  $1747\text{ e }1164\text{ cm}^{-1}$ , característica dos grupos éster, originada principalmente da suberina, tem

sua intensidade de pico diminuindo após o tratamento térmico. O mesmo ocorreu para o pico em  $1719\text{ cm}^{-1}$ , devido a uma menor quantidade de grupos ácidos.

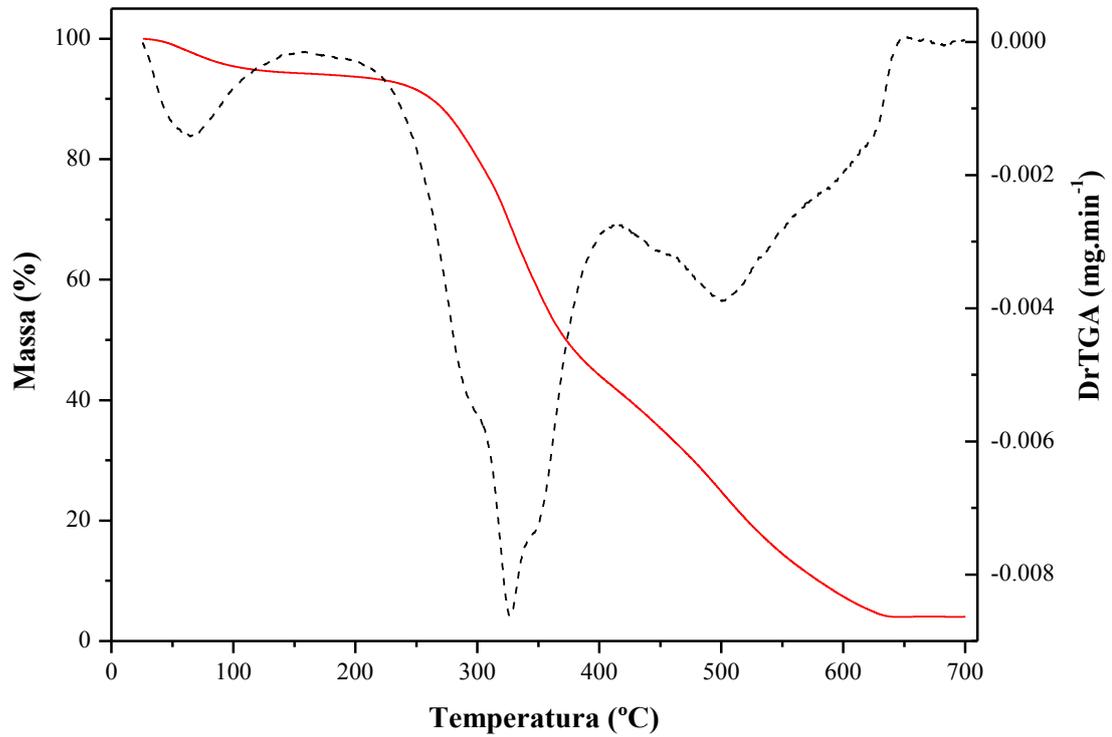
A região aromática ( $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) tem contribuições de lignina, suberina e componentes menores, como taninos e outros extrativos (facilmente degradados pela temperatura). É a região com a maior concentração de grupos, onde a maioria dos compostos orgânicos presentes na cortiça estão concentrados e onde os picos diminuíram (Abdullah et al., 2010; Şen et al., 2012; Oliveira et al., 2014). Outras bandas que sofreram alterações (diminuição da intensidade ou desaparecimento) foram  $1366$  e  $1267\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente representando CH (extrativos) e CO “alongamento” (suberina, lignina, celulose e hemicelulose) (Pintor et al., 2012; Şen et al., 2012).

Resultados TGA, para as amostras de cortiça, revelaram que o processo de pirólise pode ser dividido em três etapas (Figura 10). A percentagem de perda de massa em cada fase é a principal diferença para as curvas de TGA entre as partículas de cortiça natural e de RGC. A perda de massa para o primeiro estágio está relacionada à umidade da cortiça, até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 10), enquanto a segunda etapa a  $200\text{ - }550\text{ }^{\circ}\text{C}$  refere-se à perda de matéria orgânica ou combustão de voláteis pirolíticos (hemicelulose, celulose e lignina).

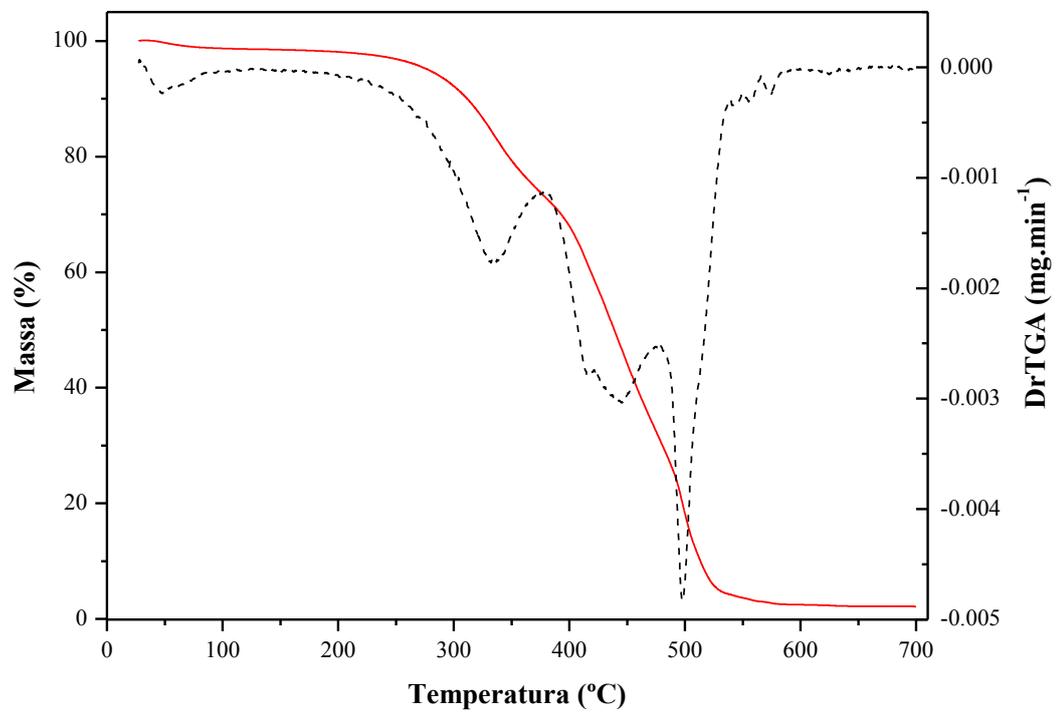
Já o último estágio ( $550\text{ - }700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) é atribuído à combustão do carbono fixo (Moon et al., 2013; Valix et al., 2017). Como esperado, as partículas de RGC apresentam menor umidade quando comparadas com a cortiça natural, resultando na perda de massa de 6,3 e 1,9% para as partículas de cortiça natural e RGC, respectivamente.

Além disso, no segundo estágio, a decomposição de hemiceluloses, celulose e lignina parcial resulta na eliminação de grupos polares ( $-\text{CO}$  e  $-\text{NH}$ ), dando origem a um material com propriedades hidrofóbicas e oleofílicas (Oliveira et al., 2014), como as partículas de RGC. Devido à grande quantidade de hemicelulose e celulose em partículas de cortiça natural, a perda de massa é mais pronunciada do que para RGC (na faixa de  $200$  a  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$  a perda de massa foi de 48 e 28%, respectivamente). A degradação térmica diminuiu durante a fase de carbonização ( $> 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e as perdas de massa refletiram a decomposição da lignina restante e a combustão de resíduos de carvão. A massa residual variou de 4,0 a 2,2% para partículas de cortiça natural e RGC, respectivamente.

Figura 10. Curva das amostras de cortiça: a) Cortiça Natural; b) RGC; TGA (—) e DrTGA (----).



(a)



(b)

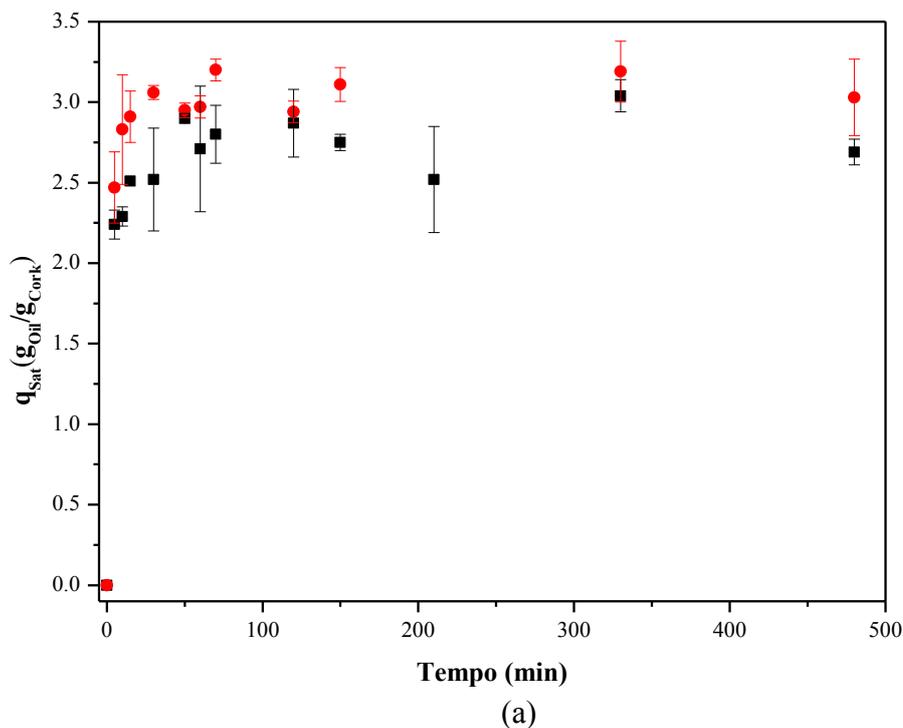
Fonte: Autor (2018).

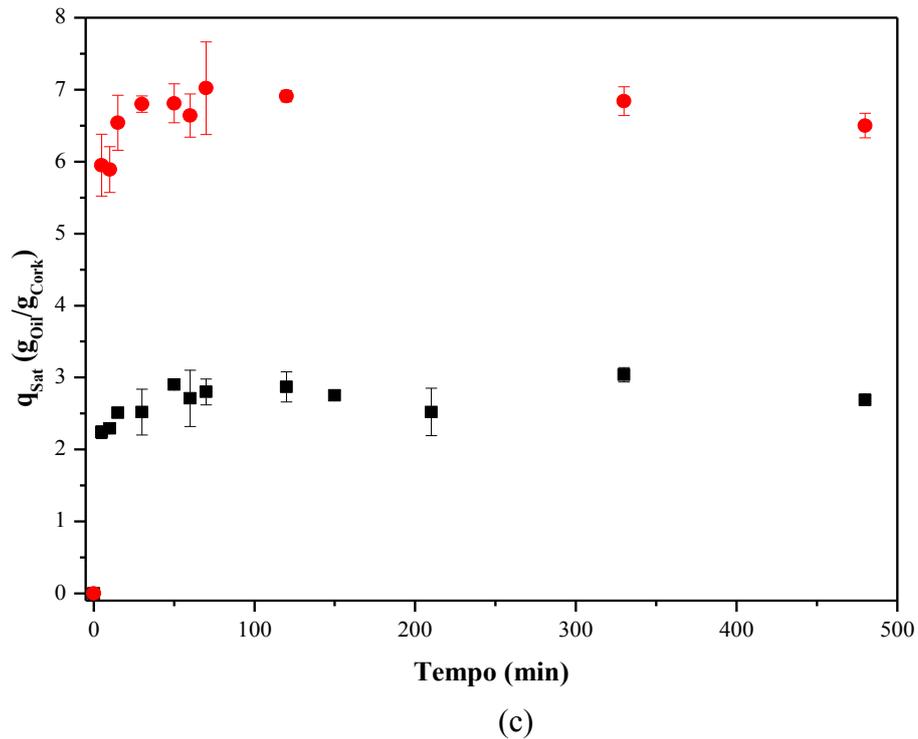
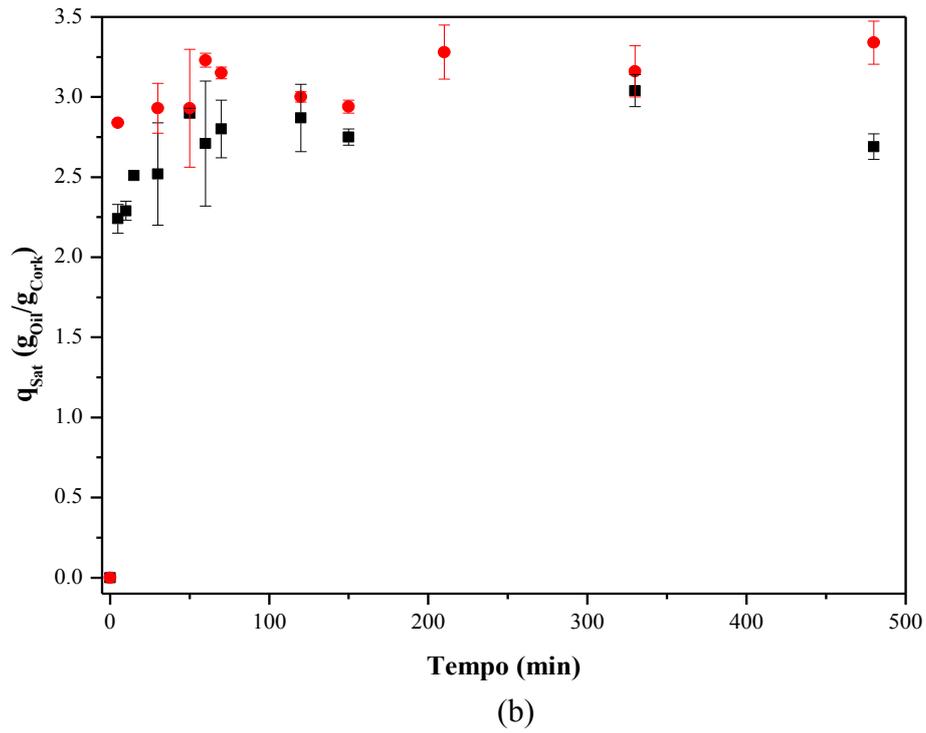
## 4.2 SORÇÃO DE ÓLEO: ESTUDOS CINÉTICOS

A Figura 11 (a) mostra que a sorção de óleo é rápida, quase instantânea. No entanto, um tempo de contato de 120 min foi escolhido para que o equilíbrio fosse atingido. É de salientar que o óleo enche a superfície exterior dos grânulos de cortiça em poucos segundos, o que leva à conclusão de que um aumento no tempo de agitação tem uma influência negligenciável na capacidade de absorção de óleo, como mostrado na Figura 11 (a), este fato ocorre, já que a maior agitação faz com que as partículas da RGC fiquem presas nas extremidades dos tubos, efeito centrífuga. Os demais experimentos são conduzidos a 20 rpm para que esse efeito não ocorra-se.

Derramamentos de óleo podem ocorrer em águas quentes e frias. A Figura 11 (b) mostra uma pequena influência da temperatura na capacidade de sorção na faixa de 10 – 25 °C.

Figura 11. Capacidades de sorção de petróleo leve por RGC em função do tempo de contato. a) efeito de agitação ( $T = 25\text{ °C}$ ; tamanho de partícula = 2,0 - 4,0 mm): (■) 20 rpm; (●) 40 rpm; b) Efeito da Temperatura: (●) 10 °C; (■) 25 °C (Agitação = 20 rpm; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm); c) Efeito do diâmetro de partícula: (■) 2,0 – 4,0 mm; (●) 1,0 – 2,0 mm ( $T = 25\text{ °C}$ ; Agitação = 20 rpm). Condições:  $V = 45\text{ mL}$ ; Massa cortiça = 1,0 g.





Fonte: Autor (2018).

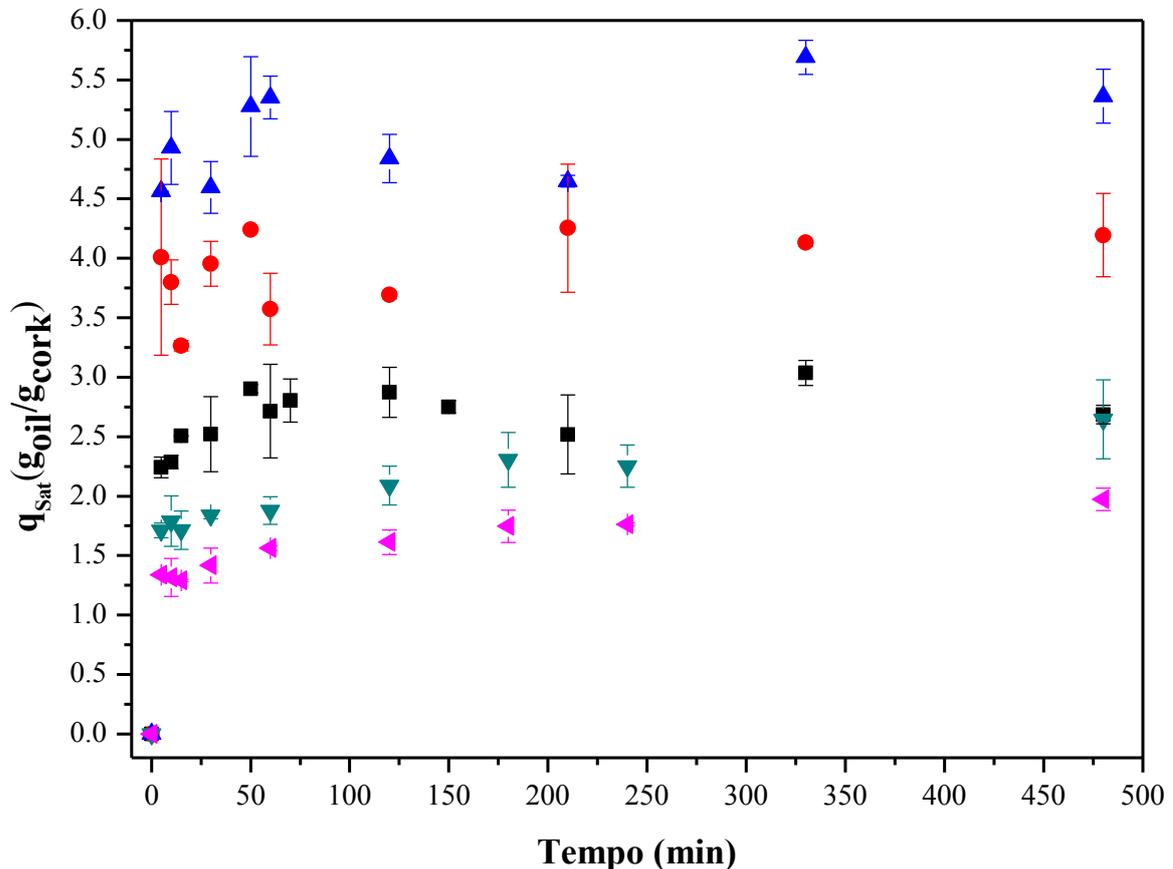
Lin et al. (2008) relataram resultados semelhantes dentro da mesma faixa de temperatura usando pó de pneu reciclado para remoção de óleo do motor. No entanto, os

mesmos autores observaram uma redução substancial (15-45%) na capacidade de absorção de óleo com o aumento da temperatura de 0 a 40°C, dependendo do tamanho das partículas do adsorvente. A viscosidade do óleo é substancialmente reduzida com o aumento da temperatura (Wang et al., 2012; Wang e Geng, 2015). Um aumento na viscosidade do óleo pode induzir efeitos positivos e negativos na sorção de óleo: i) inibição da penetração de óleo nos poros das partículas, levando a menores capacidades de sorção (sorventes com alta porosidade); ii) adesão mais fácil do óleo à superfície sólida, aumentando a capacidade de adsorção (adsorventes com baixa porosidade, como partículas de cortiça). Os grânulos de cortiça apresentam uma superfície externa macroporosa e as células de cortiça são fechadas sem porosidade interna disponível. O óleo é retido nas células de cortiça externas por ação capilar.

De acordo com a Figura 11 (c), a capacidade de sorção de petróleo fica 2,5 vezes maior quando o diâmetro médio das partículas diminui de 2,0 - 4,0 mm para 1,0 - 2,0 mm, atingindo valores próximos a 7,0 g de óleo por grama de partículas RGC. Os valores obtidos estão de acordo com os encontrados por Porto et al. (2017). Partículas RGC com diâmetro menor mostram uma área superficial externa mais alta, resultando na absorção de maiores quantidades de óleo.

A Figura 12 mostra grandes diferenças das capacidades de sorção das partículas RGC para diferentes óleos. Óleo lubrificante produziu a maior capacidade de sorção ( $5,5 \text{ g}_{\text{Óleo}} \text{ g}_{\text{Cortiça}}^{-1}$ ), seguido por petróleo Marlim ( $4,2 \text{ g}_{\text{Óleo}} \text{ g}_{\text{Cortiça}}^{-1}$ ) > Petróleo leve ( $3,0 \text{ g}_{\text{Óleo}} \text{ g}_{\text{Cortiça}}^{-1}$ ) > biodiesel (B100) ( $2,6 \text{ g}_{\text{Óleo}} \text{ g}_{\text{Cortiça}}^{-1}$ ) > Diesel ( $2,0 \text{ g}_{\text{Óleo}} \text{ g}_{\text{Cortiça}}^{-1}$ ). O óleo lubrificante apresenta a maior viscosidade e a maior capacidade de sorção, denotando que um aumento na viscosidade e massa específica, aumentando a aderência dos óleos à superfície dos grânulos de cortiça.

Figura 12. Capacidade de sorção das partículas RGC em função do tempo de contato para diferentes tipos de óleos: (▲) – Óleo lubrificante; (●) – Petróleo Marlim; (■) – Petróleo Leve; (▼) – Biodiesel (B100); (◀) – Diesel. Condições:  $V = 45$  mL; Massa cortiça = 1,0 g;  $T = 25$  °C; Agitação = 20 rpm; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm.



Fonte: Autor (2018).

Embora as partículas mais pequenas apresentem uma melhor capacidade de absorção, as maiores abrangem a maior proporção (80 - 90%) da produção da indústria da cortiça e, portanto, são mais relevantes e serão utilizados neste trabalho. Além disso, como discutido na seção seguinte, a recuperação de óleo por compressão mecânica é melhorada para partículas com maior diâmetro, que são menos suscetíveis à fragmentação.

Wang e Geng (2015) estudaram a capacidade de sorção de óleos de linhaça, parafina e óleos brutos em uma esponja super-hidrofóbica. Os autores relataram maiores capacidades de sorção para os óleos com maior densidade e viscosidade. Gu et al. (2014) investigaram nanocompósitos de polímeros magnéticos como materiais absorventes para a remoção de três tipos de óleos. A capacidade de absorção de óleo lubrificante foi maior que a do azeite de

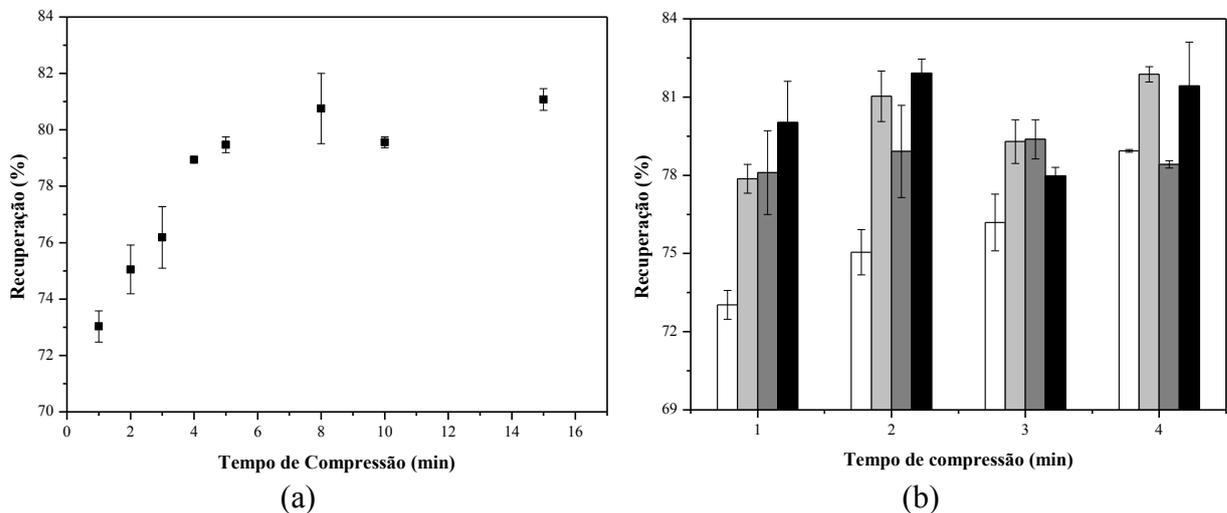
oliva e do óleo diesel, o que foi observado com os maiores valores de massa específica, viscosidade e tensão superficial para óleo lubrificante, seguido por azeite de oliva e óleo diesel.

### 4.3 RECUPERAÇÃO DE ÓLEO POR COMPRESSÃO MECÂNICA

#### 4.3.1 Resultados preliminares

No primeiro conjunto de experiências, o efeito do tempo de compressão (intervalo de 1 a 15 min) na recuperação de óleo lubrificante de partículas RGC com 2,0 - 4,0 mm foi avaliado através de uma compressão única a 5,0 bar e massa de cortiça carregada com óleo de 15,0 g. Como pode ser visto na Figura 13 (a), um incremento na eficiência de recuperação de óleo foi obtido para maiores tempos de compressão.

Figura 13. (a) Percentual de recuperação de óleo em função do tempo de compressão; (b) Percentual de recuperação de óleo em função do tempo de compressão e do número de compressões: ( $\square$ ) –  $N_c = 1$ ; ( $\blacksquare$ ) –  $N_c = 2$ ; ( $\blacksquare$ ) –  $N_c = 3$ ; ( $\blacksquare$ ) –  $N_c = 4$ . Condições: Tamanho de Partícula = 2,0 – 4,0 mm; Pressão = 5,0 bar; Massa de RGC = 15,0 g; Tempo de compressão = 1 min.



Fonte: Autor (2018).

No entanto, para tempos de compressão acima de 4 min, a eficiência foi quase similar. Portanto, a porcentagem de recuperação de óleo foi avaliada como uma função do número de compressões ( $1 < N_c < 4$ ), usando tempos de compressão ( $t_c$ ) de 1 a 4 min (Figura

13 (b)). Observou-se que tempos de compressão mais curtos com maior número de compressões resultam em um aumento gradual da porcentagem de recuperação de óleo.

#### 4.3.2 Desenho composto central (CCD)

A Tabela 6 apresenta os níveis de fatores estudados, a matriz de  $2^4$  delineamento fatorial completo com pontos axiais e as respostas obtidas para cada ensaio em termos de porcentagem de recuperação de óleo [R (%)]. Os resultados obtidos pelo RSM foram estudados em detalhe, a fim de determinar as condições experimentais ótimas. O modelo que descreve a função de resposta de superfície para os efeitos combinados dos fatores na porcentagem de recuperação de óleo é apresentado na Eq. (6):

$$R(\%) = 81,06 - 0,57A^2 - 0,99B^2 + 0,44D + 0,57D^2 + 0,78AB + 0,84BC \quad (6)$$

onde R (%) = porcentagem de recuperação de óleo; A = pressão, P (bar); B = massa de cortiça, mc (g); C = número de compressões, Nc; D = tempo de compressão, tc (min).

As previsões do modelo estão em concordância com os valores experimentais, como mostrado na coluna da direita da Tabela 6. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,7512, denotando que o modelo replica bem os resultados observados para um limite de confiança de 95%, dando uma boa estimativa da resposta no intervalo estudado. Conforme Tabela 5.

Tabela 5. Sumario dos resultados.

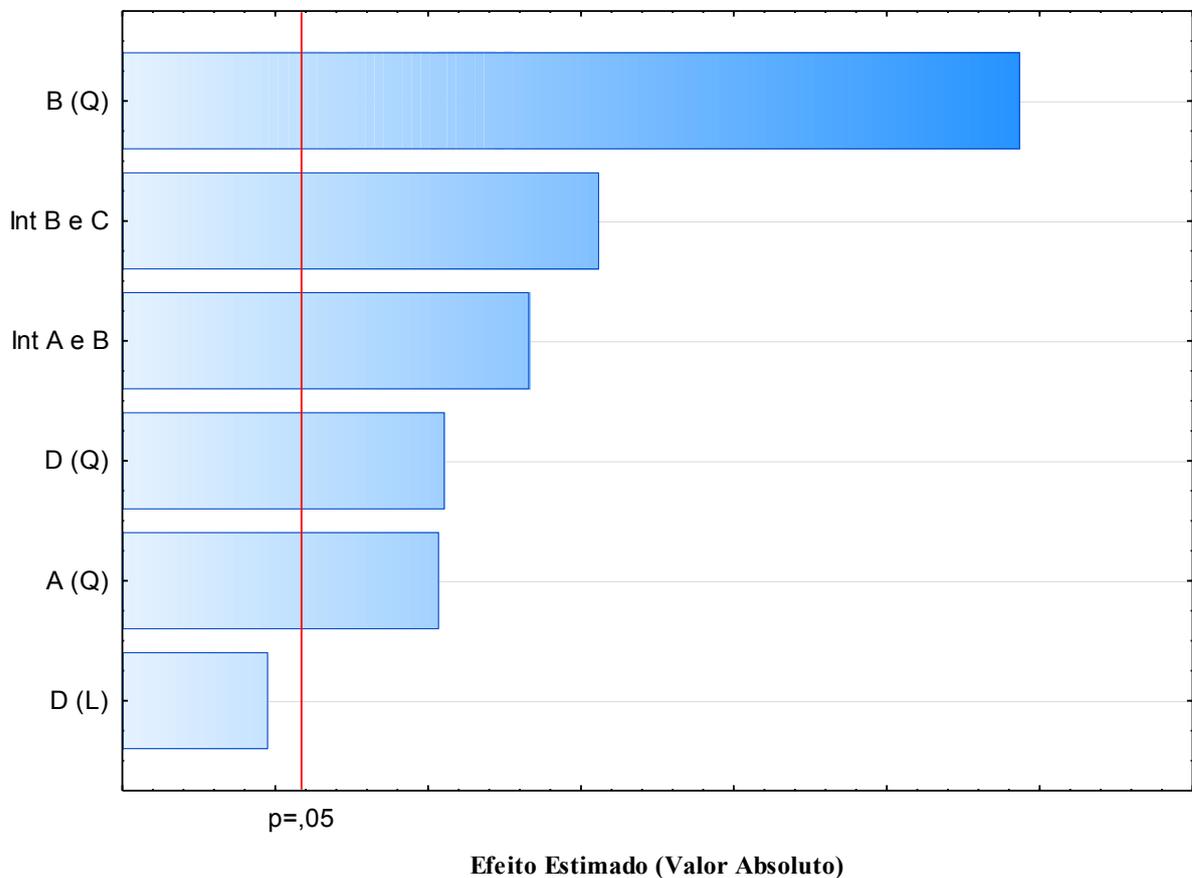
Fator	Efeito	Desvio Padrão	T Student	Nível p	-95% Limite Confiança	+95% Limite Confiança
Média	81,06	0,4714	171,94	0,00	80,07	82,04
A (Q)	-1,14	0,4472	-2,53	0,0197	-2,07	-0,20
B (Q)	-1,98	0,4472	-4,44	0,0003	-2,92	-1,05
D (L)	0,88	0,4472	1,98	0,0622	-0,06	1,82
D (Q)	1,14	0,4472	2,55	0,0190	0,21	2,07
Int A e B	1,56	0,5477	2,83	0,0104	0,41	2,69
Int B e C	1,68	0,5477	3,06	0,0062	0,53	2,81

Tabela 6. Planejamento experimental fatorial 2<sup>(4)</sup> com pontos axiais, respostas em termos do percentual de recuperação (%R) e os valores preditos.

Experimento	A	B	C	D	Percentual de óleo recuperado	
					Experimental	Predito
01	-1	-1	-1	-1	81,6	80,9
02	1	-1	-1	-1	80,0	79,9
03	-1	1	-1	-1	77,9	77,8
04	1	1	-1	-1	79,5	79,9
05	-1	-1	1	-1	79,0	79,3
06	1	-1	1	-1	78,1	78,0
07	-1	1	1	-1	79,7	79,5
08	1	1	1	-1	81,6	81,3
09	-1	-1	-1	1	83,8	83,8
10	1	-1	-1	1	81,7	80,9
11	-1	1	-1	1	79,9	79,0
12	1	1	-1	1	79,9	79,3
13	-1	-1	1	1	83,0	81,7
14	1	-1	1	1	78,7	78,5
15	-1	1	1	1	80,5	80,3
16	1	1	1	1	80,5	80,3
17	-2	0	0	0	78,4	79,4
18	2	0	0	0	78,1	78,4
19	0	-2	0	0	77,1	77,9
20	0	2	0	0	76,0	76,5
21	0	0	-2	0	80,1	80,9
22	0	0	2	0	79,8	80,3
23	0	0	0	-2	82,8	82,6
24	0	0	0	2	82,8	84,3
25	0	0	0	0	82,3	81,4
26	0	0	0	0	81,6	81,4
27	0	0	0	0	80,4	81,4

Uma análise estatística em termos dos resíduos padronizados também foi realizada para verificar a normalidade dos dados. Além disso, o gráfico de Pareto (Figura 14) representa visualmente os valores absolutos dos efeitos dos principais fatores e os efeitos das interações entre os fatores. Quando há interação entre os fatores, corresponde à mudança no comportamento de um fator nos diferentes níveis do outro fator, no presente estudo em relação à recuperação de óleo. O tempo de compressão foi considerado significativo, já que o valor esteve muito próximo do limite de confiança.

Figura 14. Gráfico de Pareto



Fonte: Autor (2018).

As Figuras 15 e 16 mostram a região correspondente à recuperação máxima de óleo, que é definida por um intervalo de pressão de 4,3 a 6,0 bar (níveis 1,3 a 0,5) e massa de cortiça de 7,5 a 11,2 g (níveis 1,0 a 0,5).

Portanto, as condições ótimas para recuperação máxima de óleo ( $\approx 81\%$ ) correspondem a uma massa de cortiça de 8,85 g (valor codificado -0,47), pressão de 5,4 bar (valor codificado -0,13), 2 compressões (valor codificado -1,0) e 2 min tempo de compressão (valor codificado -1,0), para um tamanho de partícula de 2,0 - 4,0 mm e temperatura de 25 °C.

Figura 15. Superfície de resposta para Pressão versus Massa Cortiça.

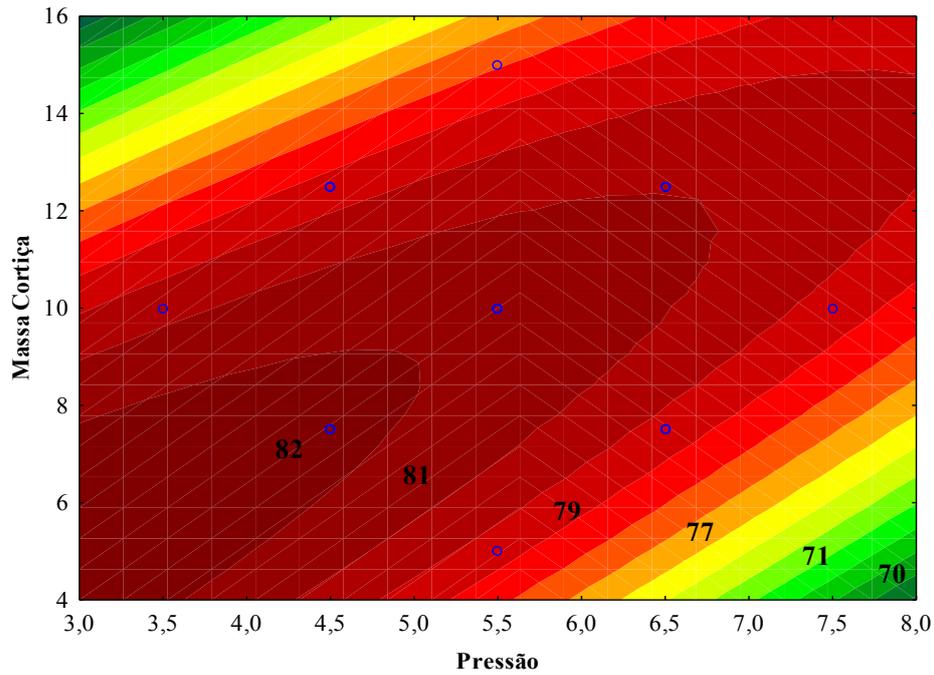
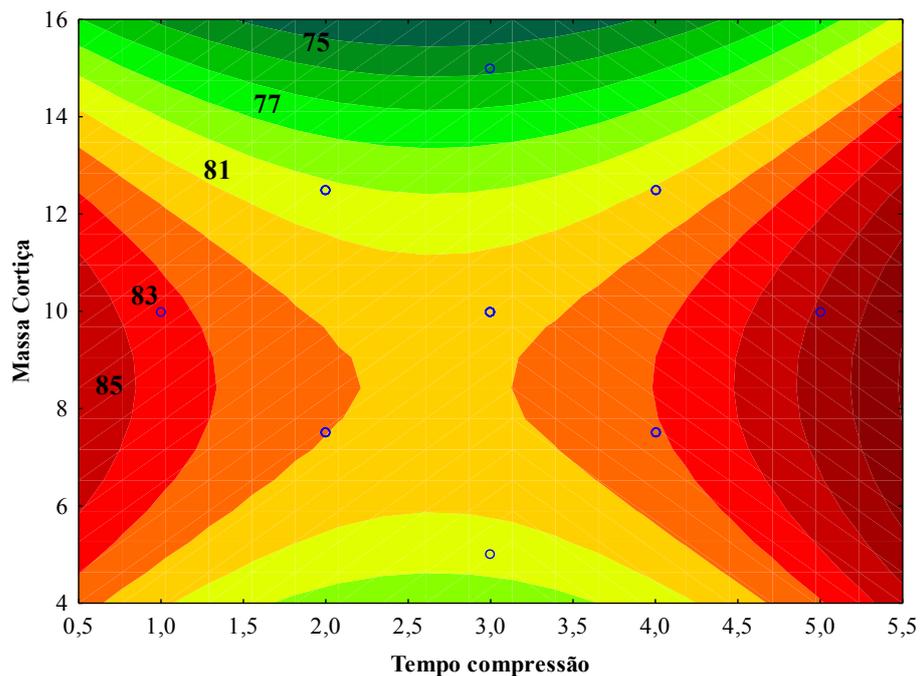


Figura 16. Superfície de resposta para N° Compressões versus Tempo Compressão.

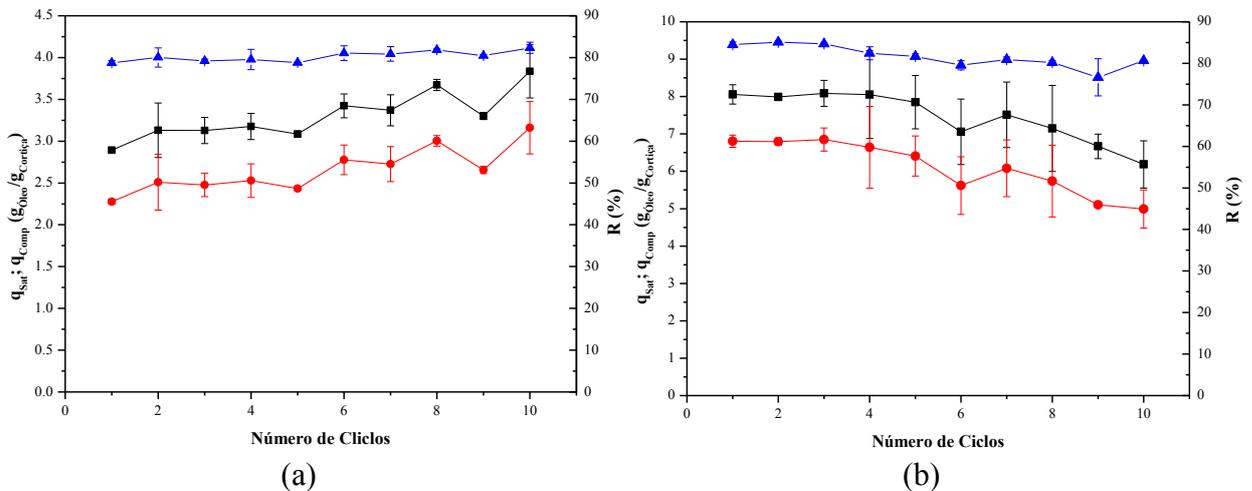


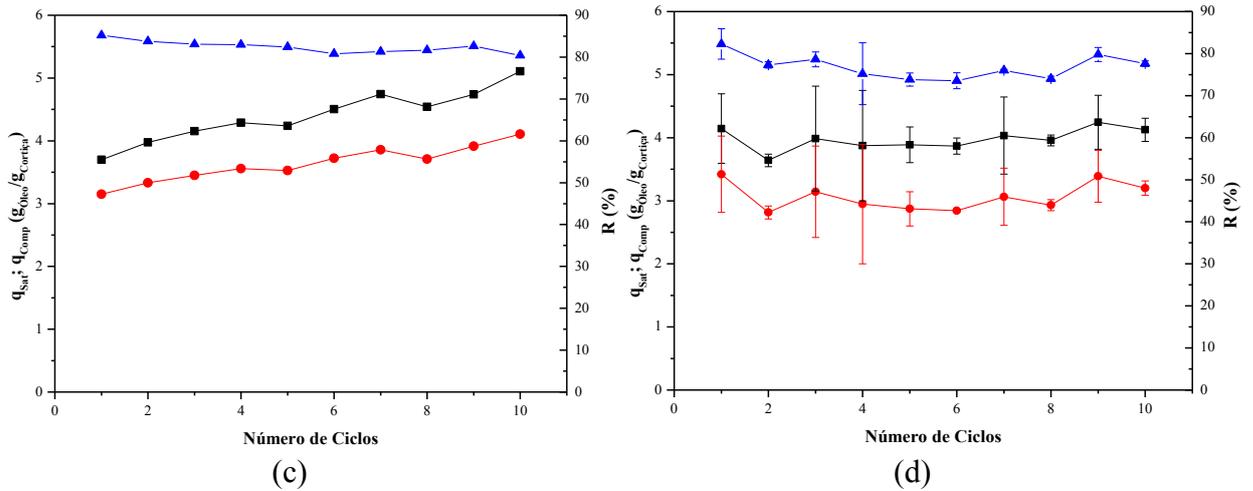
#### 4.4 REUTILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS RGC: CICLOS DE COMPRESSÃO

A Figura 17 (a) mostra a quantidade de petróleo leve recuperado e a capacidade de sorção das partículas RGC para cada um dos 10 ciclos. É possível observar que o  $R$  (%) resultante não se alterou ao longo dos ciclos, mas foram encontradas variações em relação à quantidade de óleo retido. Esse efeito pode ser atribuído à fragmentação de partículas durante a compressão e, conseqüentemente, partículas de menor tamanho têm maior capacidade de sorção.

A Figura 17 (b) mostra uma diminuição em  $R$  (%) e na quantidade de petróleo leve retido ao longo dos ciclos usando partículas menores de RGC (1,0 - 2,0 mm). Isto pode ser atribuído à perda de partículas durante os ciclos de compressão, uma vez que i) algumas partículas com menor diâmetro podem ser empurradas para fora do equipamento através dos furos pela força de pressão e ii) algumas partículas que foram esmagadas em pequenos fragmentos durante a compressão podem eventualmente serem empurrado para fora do equipamento pelos orifícios do cilindro de compressão. Em ambos os casos, foi demonstrado que aproximadamente 80% do óleo foi recuperado em cada ciclo.

Figura 17. Reutilização de partículas RGC em ciclos consecutivos de saturação/compressão. ( $\blacktriangle$ ) –  $R$  (%); ( $\bullet$ ) –  $q_{comp}$ ; ( $\blacksquare$ ) –  $q_{Sat}$ ; Condições:  $m_c = 8,85$  g;  $P = 5,4$  bar;  $N_c = 2$  unit;  $t_c = 2$  min;  $t_w = 1$  min. (a) Petróleo leve; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm; (b) Petróleo leve; Tamanho de partícula = 1,0 – 2,0 mm; c) Petróleo Marlim; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm; d) Óleo lubrificante; Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm.





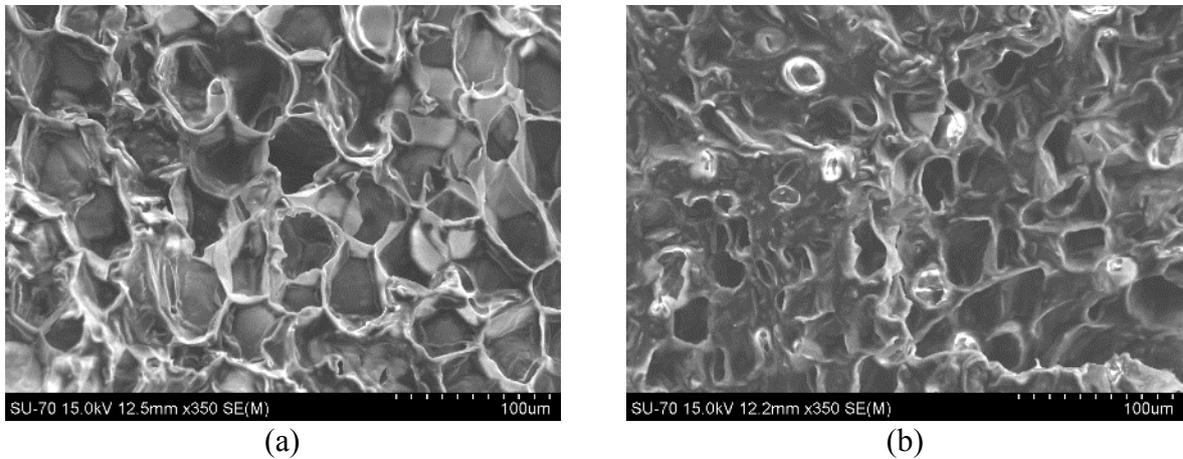
Fonte: Autor (2018).

Quando o óleo foi mudado para petróleo de Marlim [Figura 17 (c)], utilizando-se tamanho de partícula RGC de 2,0 - 4,0 mm, observou-se o mesmo comportamento do petróleo leve. Com o aumento do número de ciclos, as partículas são esmagadas em menores, resultando em um aumento da área de superfície externa. No entanto, no caso de óleo lubrificante [Figura 17 (d)], um óleo mais viscoso, o R (%) e a quantidade de óleo retido nas partículas de RGC permaneceram constantes durante os 10 ciclos. Neste caso, nenhuma fragmentação de partículas, durante os ciclos de compressão, foi observada. Um aumento na viscosidade do óleo desacelera o fluxo de óleo entre as partículas de cortiça e, ao mesmo tempo, o óleo atua como um amortecedor entre as partículas (reduz o atrito entre as partículas de cortiça), evitando sua fragmentação. No entanto, a estrutura alveolar do RGC é destruída ao aumentar a viscosidade do óleo, como mostrado na Figura 18.

Como a cortiça exibia excelente capacidade de sorção de óleo e uma boa possibilidade de reutilização, os experimentos com óleo lubrificante foram estendidos até 30 ciclos. Na Figura 19 é possível observar que o R resultante (%) variou suavemente ao longo dos ciclos, atingindo aproximadamente 80% de recuperação de óleo em todos os ciclos. Isso indica que 20% do óleo retido no primeiro ciclo permaneceu em todos os ciclos subsequentes. Este óleo residual pode ser extraído por solventes orgânicos (Pintor et al., 2015).

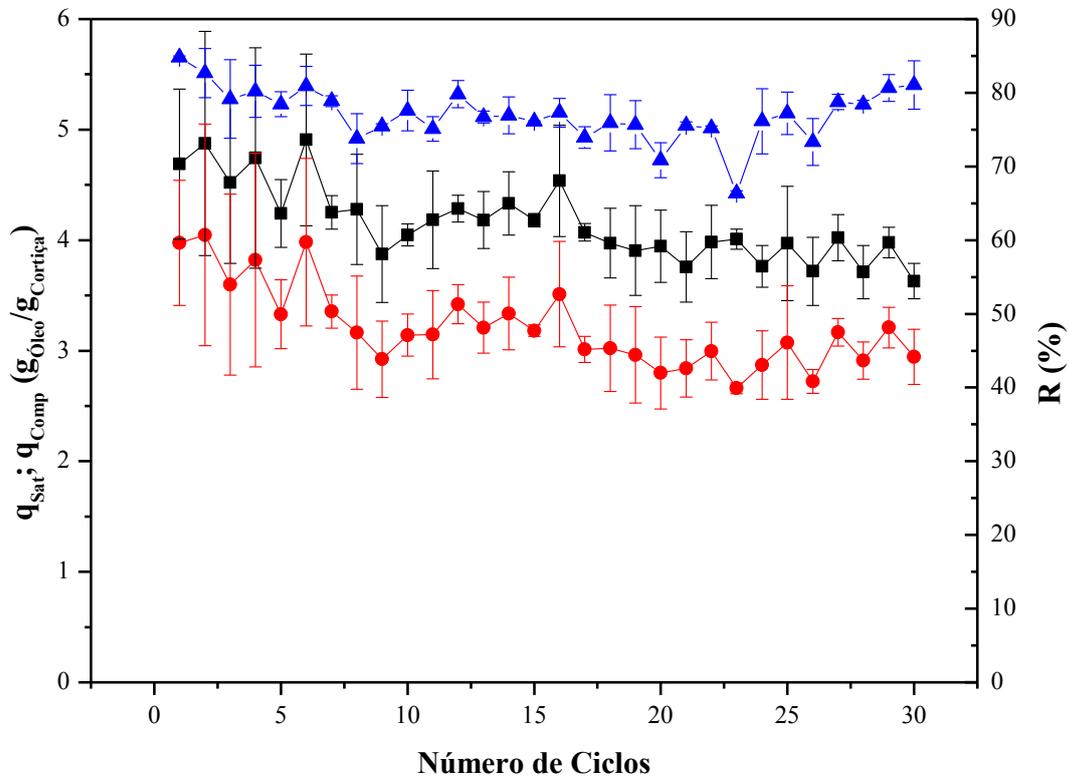
A quantidade de óleo retido nas células de cortiça durante os 30 ciclos diminuiu suavemente ao longo dos ciclos e isto pode estar associado à perda de massa dos grânulos de cortiça devido ao esmagamento. O mesmo comportamento foi observado por Vilar e colaboradores (Porto et al., 2017).

Figura 18. Micrografias MEV de células RGC após 10 ciclos: (a) com Petróleo leve; (b) com Petróleo de Marlim.



Fonte: Autor (2018).

Figura 19. Reutilização de partículas RGC em ciclos consecutivos de saturação / compressão com óleo lubrificante: ( $\blacktriangle$ ) –  $R(\%)$ ; ( $\bullet$ ) –  $q_{comp}$ ; ( $\blacksquare$ ) –  $q_{sat}$ ; Condições: Tamanho de partícula = 2,0 – 4,0 mm; Massa de cortiça = 8,85 g; Pressão = 5,4 bar; Número de Ciclos = 2; Tempo de Compressão = 2 min;  $t_w = 1$  min.



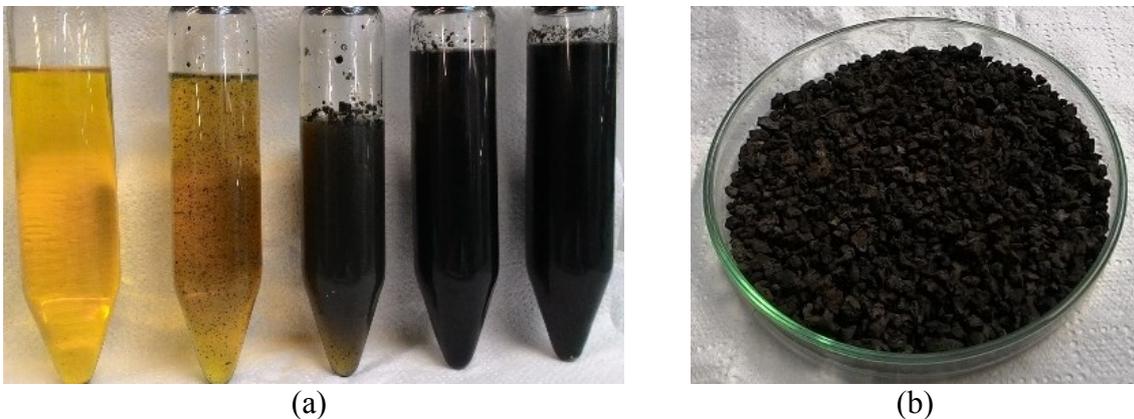
Fonte: Autor (2018).

Wang et al. (2017) relataram eficiências de recuperação de  $\approx 75\%$  e  $\approx 76\%$  para óleos de girassol e de soja, respectivamente, a partir de aerogel derivado de resíduos de casca dura, após cinco sorventes e regeneradores.

Wu et al. (2014) obtiveram uma capacidade de sorção para o óleo de motor de 70% após 15 ciclos consecutivos de sorção-compressão utilizando esponjas de poliuretano quando comparado com o primeiro ciclo. A capacidade de sorção de óleos brutos e gasosos, usando casca de banana, foi investigada por El-Din et al. (2018). Os autores relataram que  $\approx 90\%$  da capacidade inicial de sorção permaneceu após 10 ciclos. No entanto, a capacidade de sorção para o petróleo cru de 7 dias diminuiu  $\approx 50\%$  após 10 ciclos.

Foi observado que mesmo com a otimização dos parâmetros de recuperação de óleo, com o passar do tempo a RGC acaba gerando partículas finas as quais são liberadas para o óleo. Esse fato foi melhor observado quando o óleo lubrificante foi reutilizado acima de 10 ciclos, conforme a Figura 20.

Figura 20. a) Mudança na coloração óleo lubrificante com o passar dos ciclos (1, 5, 10, 20 e 30); b) Grânulos de RGC após 30 ciclos.



Assim, os resultados obtidos neste estudo demonstram que o RGC é um sorvente efetivo para óleo, exibindo uma alta capacidade de sorção de óleo mesmo após 30 ciclos consecutivos de saturação / compressão.

## 5 CONCLUSÃO - REMOÇÃO/RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS

As partículas de cortiça regranuladas foram aplicadas com sucesso como material alternativo para a recuperação de óleos derramados. O óleo é retido nas células da cortiça e depois pode ser expelido por simples compressão mecânica.

Quanto maior a viscosidade de um óleo, maior é a quantidade de óleo retido nas células de cortiça. A porcentagem de recuperação de óleo é função não apenas da pressão de compressão, mas também depende de outras variáveis como massa de cortiça, tempo de compressão e número de compressões.

Obteve-se uma recuperação mínima de óleo de 83,8% para as seguintes condições operacionais: proporção sólido/líquido de  $0,1 \text{ g}_{\text{cortiça}} \text{ mL}^{-1}_{\text{óleo}}$ , Pressão = 5,4 bar, massa de cortiça = 8,85 g, número de compressões = 2, tempo de compressão = 2 min.

Os testes de reutilização mostraram que a porcentagem de recuperação de óleo permaneceu quase constante durante 10/30 ciclos consecutivos de saturação/compressão. No entanto, a quantidade de óleo retido na célula de cortiça diminuiu suavemente ao longo dos ciclos, principalmente devido à perda de massa da cortiça. Isto é mais evidente quando se utiliza fluidos com menor viscosidade.

Quanto maior a viscosidade de um óleo, menos fricção entre as partículas de RGC ocorre durante os ciclos de compressão, resultando em menor fragmentação das partículas.

**PARTE 2 - REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO**

## USO DE GRÂNULOS DE CORTIÇA NATURAL COMO DOADORES DE ELÉTRONS PARA REDUÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE AO SEU ESTADO TRIVALENTE E REMOÇÃO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Neste capítulo será apresentado o levantamento bibliográfico dos principais trabalhos abordando os aspectos fundamentais envolvidos nos processos de redução e remoção de metais, como o cromo.

### 5.1 METAIS

Alguns metais são substâncias altamente tóxicas e não são removidos por processos biológicos. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico (De Aguiar et al., 2002).

Na Tabela 9 são apresentados os principais setores industriais que têm problemas de descarga de efluentes contendo metais pesados. Estas indústrias mostram-se clientes potenciais para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias, principalmente, devido à progressiva implantação de regulamentos mais rigorosos com relação às descargas de efluentes contendo metais (Davis *et al.*, 2003).

Tabela 7. Setores industriais geradores de efluentes contendo íons metálicos.

Indústria	Metal
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se
Galvanoplastia	Cr, Ni, Cd, Zn
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn
Geração de energia elétrica pela queima de carvão	Cu, Cd, Mn, Zn
Papel	Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn,
Fertilizantes	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn
Processamento ou produção de petróleo	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Sn, Zn
Petroquímica e produtos orgânicos	Cd, Cr, Hg, Pb, Sn, Zn

Fontes: (Brandwein e Brookman, 1982; Clarisse *et al.*, 1999; Davis *et al.*, 2003; Santana, 2008).

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por não serem degradáveis biologicamente e nem quimicamente, podendo assim, acumular-se no solo ou em sedimentos (Forte et al., 2007) .

### 5.1.1 Cromo

Cromo, na forma cristalina, é um metal duro de cor aço-cinza caracterizado por um peso atômico de 51,996, número atômico de 24, densidade de 7,14, ponto de fusão de 1900 °C, e ponto de ebulição de 2642 °C. Quatro isótopos de Cr ocorrem naturalmente  $\text{Cr}^{50}$  (4,3%),  $\text{Cr}^{52}$  (83,8%),  $\text{Cr}^{53}$  (9,6%) e  $\text{Cr}^{54}$  (2,4%). Cromo elementar é muito estável, mas geralmente não é encontrado puro na natureza. Cromo pode existir em estados de oxidação variando de -2 a +6, mas somente duas delas, trivalente e hexavalente, são suficientemente estáveis para ocorrer no meio ambiente. Cr (III) é encontrado principalmente ligado à matéria orgânica no solo e em ambientes aquáticos. Cr (VI) ocorre usualmente associado com oxigênio, como os oxianions cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (Shanker et al., 2005).

O cromo pode ter vários graus de oxidação em solução, sendo os estados de oxidação +III e +VI os mais estáveis. Nos efluentes industriais o cromo está presente principalmente na forma hexavalente e do ponto de vista do impacto ambiental, o cromo é mais prejudicial no estado de oxidação +VI que em formas catiônicas mais baixas. Cromo trivalente é aproximadamente 300 vezes menos tóxico do que a forma hexavalente. Cr(VI) é considerado um agente tanto carcinogênico como mutagênico, podendo causar danos aos rins, pulmões e ulcerações na pele (Rangabhashiyam e Selvaraju, 2015).

As principais fontes de contaminação de cromo se devem principalmente as suas aplicações no processamento metalúrgico, curtimento de couro, acabamento de metal, usinas de energia nuclear, indústria têxtil, fabricação de ligas de ferro-cromo, curtume, metalização, produção de cromatos, dicromato, tintas e vernizes, bem como o uso em indústrias de eletrônicos (Park *et al.*, 2004; 2005a).

Em geral, a toxicidade do cromo trivalente de mamíferos é baixa porque a sua permeabilidade da membrana é baixa e não é corrosivo; ainda mais, há pouca tendência para o Cr (III) ser introduzido nas cadeias alimentares na forma inorgânica. No entanto, compostos organo-Cr (III) podem ter tendências de acúmulo significativamente diferentes (Eisler, 1998; Vera-Candiotti et al., 2011). Cr (VI) é cancerígeno para o corpo humano causando danos nos tecidos na forma de tumores (Kim et al., 2002). Os efeitos tóxicos do Cr (VI) parecem estar relacionados à forte ação oxidante dos cromatos, e todas as interações biológicas de cromatos parecem resultar na redução à forma Cr (III) e posterior coordenação a moléculas orgânicas.

Não somente a toxicidade, mas a também a mobilidade e a biodisponibilidade de cromo dependem fundamentalmente da sua forma química. A forma hexavalente existe como

componente de um ânion complexo que varia com o pH. Estas formas iônicas de Cr (VI) são altamente solúveis em água e, portanto, móveis no ambiente aquático comparado às espécies de Cr (III), moderadamente solúveis. A interconversão de Cr (III) e Cr (VI) é controlada por vários fatores incluindo a presença e concentração de espécies de cromo, agentes oxidantes e redutores, agentes complexantes, potenciais eletroquímicos de reações de redução e oxidação, temperatura ambiente, luz, sorventes e reações ácido-base (Kimbrough et al., 1999). Oxiânions de Cr (VI) são facilmente reduzidos a formas trivalentes por doadores de elétrons como matéria orgânica ou espécies inorgânicas redutoras, na qual estão presentes no solo, na água e na atmosfera (Kotaš e Stasicka, 2000).

Tanto em ambientes de água doce ou marinhos, a hidrólise e a precipitação são os processos mais importantes que determinam o destino e os efeitos de cromo, enquanto que a adsorção e bioacumulação são relativamente menores. Ambos Cr (III) e Cr (VI) podem existir em água com pouca matéria orgânica; Cr (VI) é geralmente a principal espécie na água do mar. Já sob condições oxigenadas, a espécie estável dominante é o Cr (VI) dissolvido (Eisler, 1998; Dittert et al., 2012; Dittert et al., 2013).

## 5.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE METAIS

Poluição por íons metálicos perigosos em águas residuárias vem sendo um dos problemas mais importantes em todo o mundo. Uma gama de tecnologias tais como precipitação química, coagulação e filtração, floculação, troca iônica, membranas e adsorção têm sido desenvolvidas para a remoção de íons metálicos em águas residuárias. Embora todas essas técnicas de tratamento possam ser empregadas para a remoção de íons metálicos, apresentam suas inerentes vantagens e limitações. E a seleção do mais adequado tratamento depende da concentração inicial do metal, os componentes da água residuária, do capital de investimento e custo operacional, flexibilidade da planta e impacto ambiental (Kurniawan *et al.*, 2006).

### 5.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno bastante difundido no meio científico e trata da adesão de um soluto (adsorbato) na superfície de um sólido (adsorvente). A ligação do adsorbato ao adsorvente pode ocorrer por interações físicas ou químicas. Esse processo apresenta diversas aplicações, especialmente na purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes industriais (Silva, A. D. et al., 2005; Barakat, 2011).

A adsorção oferece flexibilidade de operação e geralmente produz efluentes tratados de alta qualidade e é reconhecida como um método eficaz e econômico para tratamento de águas residuárias contendo metais pesados, além disso, a adsorção é muitas vezes reversível, os adsorventes podem ser regenerados por processos de dessorção adequados (Fu e Wang, 2011).

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade de adsorção significativa, deve apresentar uma área superficial específica elevada, o que implica uma estrutura altamente porosa. A capacidade de adsorção dos adsorventes depende do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente; já o tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente (Štandeker et al., 2009).

### 5.4 BIOSSORÇÃO

A procura por inovações tecnológicas envolvendo a remoção de metais tóxicos de águas residuárias tem direcionado a atenção para a bioadsorção, processo no qual se baseia na capacidade de ligação dos metais com vários materiais biológicos (Alluri et al., 2007).

O processo de bioadsorção consiste na separação de componentes presentes em uma fase fluida, denominado de adsorbatos (íons metálicos por exemplo) pela ligação destes componentes à superfície de uma fase sólida – biomassa (materiais sólidos de origem natural e seus derivados). Vários mecanismos estão envolvidos no processo de bioadsorção, que diferem de acordo com as espécies usadas, a origem da biomassa e seu processamento. O processo continua até que o equilíbrio seja estabelecido entre a concentração dos adsorbatos

na fase sólida e a da remanescente na solução. O grau de afinidade do adsorvente pelo adsorbato determina sua distribuição entre o sólido e a fase fluida (Volesky, 1990; 2003; Alluri et al., 2007).

A biossorção de metais não é fundamentada num único mecanismo. A ligação dos metais às superfícies, no processo de biossorção, tem sido atribuída diferentes mecanismos como a complexação, coordenação, quelação, troca iônica, adsorção e precipitação. Este processo apresenta reação rápida e reversível dos íons metálicos com os grupos poliméricos funcionais da parede celular dos biossorventes (Volesky, 1990; Vilar, 2006).

Vários fatores podem influenciar o processo de biossorção, como por exemplo, o pH (Garnham et al., 1997), área superficial específica (Weber e Borchardt, 1972), concentração da biomassa (Gadd, 1988; Fourest e Roux, 1992), concentração de íon metálico (Park et al., 2008), temperatura (Sağ e Kutsal, 2000; Park et al., 2008) e presença de outros íons (Tobin et al., 1987). A biossorção aliada ao estudo de diferentes biossorventes apresenta-se como uma técnica alternativa e economicamente atrativa, e baixos custos operacionais. Este processo permite a minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos a ser dispostos em aterros industriais, possuindo alta eficiência de desintoxicação de efluentes muito diluídos, além disso, não requer utilização de nutrientes adicionais durante o processo (Crist et al., 1981; Volesky, 1990).

O processo de biossorção, portanto, que emprega como adsorvente materiais alternativos de origem natural surge como uma tecnologia promissora para uso industrial (Ibrahim, 2011).

#### 5.4.1 Energia de ativação da biossorção

As constantes cinéticas de biossorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem são expressas como função da temperatura de acordo com a relação de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

em que  $K_0$  fator de frequência independente da temperatura,  $\text{min}^{-1}$  (para a cinética de pseudo-primeira-ordem);  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$  (para a cinética de pseudo-segunda ordem);  $E_a$  energia de ativação da biossorção,  $\text{J mol}^{-1}$ ;  $R$  constante dos gases ideais,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $T$  é a temperatura da solução aquosa,  $\text{K}$ .

Linearizando-se a Equação (7) é possível determinar a energia de ativação do processo e o fator de frequência.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Quando  $\ln K$  é plotado versus  $1/T$ , uma reta é obtida e coeficiente angular dessa reta ( $-E_a/R$ ) é obtido. A magnitude da energia de ativação pode dar ideia sobre o tipo de adsorção. Dois tipos de adsorção podem ocorrer física ou química. Na adsorção física o equilíbrio é rapidamente atingido e facilmente reversível, porque a energia requerida é baixa. A energia de ativação para a adsorção física é usualmente não mais que  $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), desde que as forças envolvidas na adsorção física sejam fracas. A adsorção química é específica e envolve forças muito mais fortes que a adsorção física. Então a energia de ativação para a adsorção química é da mesma ordem de magnitude do calor das reações químicas (entre  $8,4$  e  $83,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Aksu, 2002).

## 5.5 CORTIÇA

A casca do sobreiro (*Quercus suber*), cortiça comumente chamado, cresce como uma camada contínua e circular de espessura em torno da árvore (Pereira, 1988) e é colhida em intervalos de 9 a 12 anos (Silva et al., 2008). Esta colheita periódica é possível porque a casca do sobreiro tem a capacidade de se regenerar (Fernandes et al., 2010).

O sobreiro cresce principalmente na região do Mediterrâneo, onde ocorrem as condições climáticas ideais: verões secos e invernos suaves (Barberis et al., 2003; Jové et al., 2011). No início do ciclo de sua vida, a árvore gera dois tipos de cortiça que têm qualidade inferior do que a das colheitas posteriores. A primeira extração da casca é denominada cortiça virgem e é produzido pelo original felogênio da árvore (Pereira, 1988). A primeira extração é removida quando o sobreiro atinge de 20-30 anos de idade (Lopes et al., 2001) e é irregular

na estrutura, espessura e densidade. Por esta razão, só pode ser utilizado para a placa de cortiça, isolamento, e aplicações semelhantes (Cumbre *et al.*, 2000). As camadas seguintes, que corresponde a partir segunda extração, é o primeiro a ser chamado de reprodução cortiça, ainda imprópria para a produção de rolhas.

Depois disso, a colheita periódica de alta qualidade de reprodução de cortiça começa, repetindo-se por cerca de 15 a 18 vezes durante o tempo de vida do sobreiro que é de 170-200 anos (Fialho *et al.*, 2001; Lopes *et al.*, 2001; Jové *et al.*, 2011). Esta reprodução da cortiça é adequada para a produção de rolhas de cortiça, devido à sua estrutura celular mais regular (Silva, S. *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2008). A extração e produção de rolhas pode ser observada na Figura 21.

Figura 21. Sobreiro após a remoção das cascas (cortiça), remoção da cortiça e produção de rolhas.



Fonte: Adaptado Cortiarte, sjrcork, e fundação João Lopes, (2015).

A cortiça tem características microscópicas diferentes de outros materiais lignocelulósicos. É formada células prismáticas poliédricas, a partir da direção radial (em relação ao tronco de árvore), formam uma estrutura de favo de mel único. Em média, as células de cortiça são 45 milímetros de altura, com uma face hexagonal de 15-20 mm e uma espessura de 1-2 mm (Carrott et al., 1999; Lequin et al., 2010), mas as suas dimensões variam conforme a estação em que são geradas: células primavera são mais longas com paredes finas, enquanto que as células de outono são menores com paredes mais espessas (Gomes e Fernandes, 1993).

A proporção em que os componentes químicos da cortiça aparecem na constituição de células pode ser influenciada por uma variedade de fatores, tais como a localização morfológica do extrato da árvore, qualidade da cortiça e à origem geográfica do sobreiro de onde veio. Os resultados dos estudos por Pereira (1988) em cortiça Portuguesa e por Conde et al. (1998) sobre a cortiça espanhola mostraram uma constância nos componentes estruturais de cortiça, em amostras a partir da mesma origem geográfica. Entre as amostras de diferentes origens, foram encontradas diferenças na proporção de constituintes menores (extrativos e polifenóis).

A umidade é também uma característica importante da cortiça, que está relacionada com a sua qualidade. O equilíbrio higroscópico de umidade, sob condições ambientais estáveis de temperatura e umidade relativa do ar, é de aproximadamente 6% para a boa qualidade da cortiça. De acordo com Prades et al. (2010), pode atingir até 10% quando a qualidade é mais pobre, devido a uma maior presença de lignina.

Tanto quanto as propriedades físicas, a cortiça apresenta algumas características únicas, tais como alto coeficiente de atrito, resistência, impermeabilidade a líquidos, de baixa condutividade térmica, de baixa densidade, alta absorção de energia, excelentes propriedades de isolamento, próximo de zero o coeficiente de Poisson, e de resistência ao fogo, entre outros (Pereira, 1988; Fernandes et al., 2010). A densidade da cortiça é expressa por uma vasta gama de valores que variam de 120 a 240 kg m<sup>-3</sup>.

Cortiça não é um material poroso. O interior da estrutura celular só é acessível por estruturas que atravessam o tecido suberoso e permitem as trocas gasosas entre a atmosfera e os tecidos vivos da árvore, cilindros ocos que cruzam pranchas radialmente. A prevalência destes canais varia entre as árvores e entre diferentes idades de cortiça. No entanto, a existência de uma pequena microporosidade em cortiça (0,026 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) foi referida por

Hanzlık et al. (2004) seguintes ensaios de adsorção de dióxido de carbono (Lequin et al., 2010).

O processamento industrial da cortiça é responsável por várias mudanças na sua composição química e propriedades físicas (Conde et al., 1998). Após a colheita da árvore, a cortiça é deixada para descansar durante cerca de 5 meses, após é submersa em água fervendo durante 1 h. Embora inicialmente paredes das células da cortiça estão comprimidas de forma irregular, depois de ferver, o gás dentro das células expande-se, criando uma estrutura celular muito pequena e uniforme (Silva, S. et al., 2005; Silva et al., 2008).

Na sua superfície, a cortiça apresenta elevada afinidade para líquidos não polares. A superfície da cortiça é anfotérica, ou seja, compatível tanto com ácido e os grupos funcionais poliméricos básicos (Volesky, 1990; 2003).

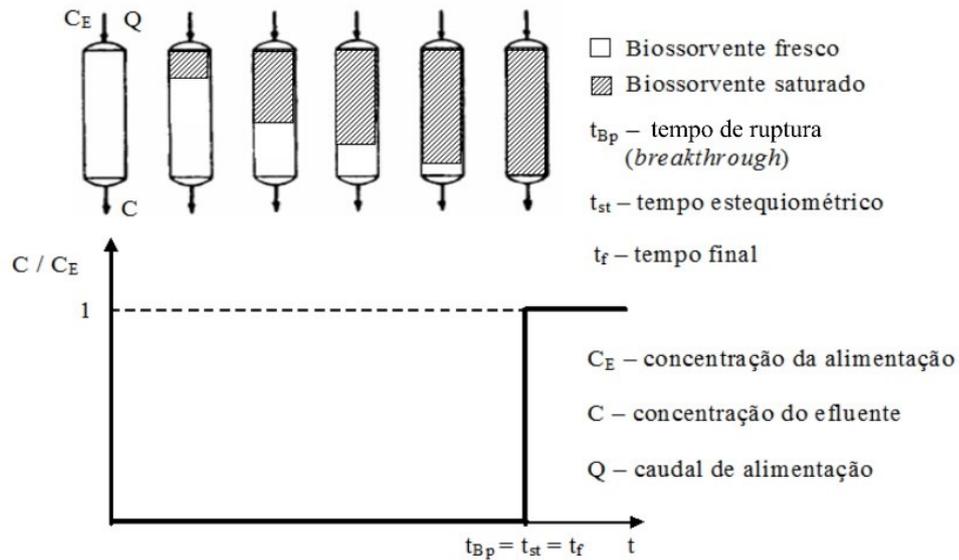
## 5.6 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

O processo de adsorção em escala industrial, geralmente, ocorre em colunas de leito fixo. Nestas o adsorvente é utilizado na forma de *pellets*, em equilíbrio com a fase fluida, com o intuito de reduzir a perda de carga ao longo da coluna.

No estudo destas colunas, objetiva-se a determinação do perfil de concentração do componente químico, na fase fluida, em função do tempo e da posição no interior do leito, a partir de um instante inicial onde o leito é alimentado com uma corrente fluida, na presença de substâncias que podem ser adsorvidas.

Em condições ideais (temperatura constante, sem efeitos dispersivos, escoamento pistão do fluido e equilíbrio favorável) o processo de adsorção (na saturação de um leito fixo) pode ser esquematizado conforme ilustrado na Figura 22.

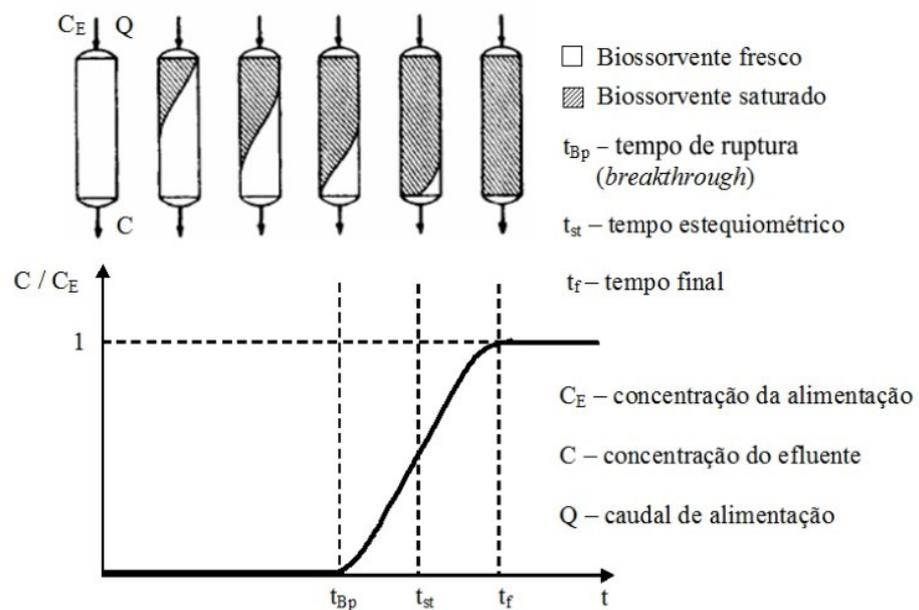
Figura 22. Curva de ruptura em coluna de leito fixo em condições ideais.



Fonte: Vilar, 2006.

Quando o fluxo de efluente atravessa a coluna de adsorção, contaminantes são, então, progressivamente removidos e o efluente fica regenerado. O movimento da concentração na zona de adsorção é denominado *Curva de Breakthrough* ou *Curva de Ruptura* conforme mostra a Figura 23.

Figura 23. Esquema de saturação de uma coluna de leito fixo ideal ou curva de ruptura.



Fonte: Vilar, 2006.

O comprimento da zona de adsorção se movimenta no sentido de cima para baixo; ao atingir o ponto  $t_{BP}$  a coluna está praticamente saturada com contaminante. A parte da curva entre  $t_{st}$  e  $t_f$  é denominada de curva de ruptura (Ramalho, 1983; Souza, 2009).

Segundo Cooney (1999), quando a concentração de ruptura é alcançada, ou seja, atinge-se um nível de concentração de contaminante máximo, então a operação desse sistema é encerrada. É muito comum industrialmente operar esses sistemas com colunas de adsorção ligadas em série, pois quando se chega à concentração máxima na coluna, inicia-se a zona de adsorção na próxima coluna e de dessorção na coluna saturada evitando assim, interrupções do processo e contaminação dos corpos da água.

## **6 MATERIAL E MÉTODOS - REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO**

Este capítulo tem como objetivo apresentar os procedimentos empregados, bem como os materiais e equipamentos utilizados, para a obtenção dos dados relevantes à compreensão do processo de redução/remoção de cromo utilizando como biomassa a cortiça natural.

As análises e ensaios experimentais foram realizados no LSRE/LCM (Laboratory of Separation and Reaction Engineering/Laboratory of Catalysis and Materials), localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal e no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### **6.1.1 Preparação do biossorvente**

Os grânulos de cortiça natural obtidos passaram pelo processo de lavagem a 60 °C, 3 ciclos de duas horas, utilizando água destilada e em seguida foram secas a temperatura controlada de 60 °C durante o período de 24 h. O material foi homogeneizado e armazenado em sacos hermeticamente fechados.

### 6.1.2 Caracterização do biossorvente

A massa específica aparente e a porosidade do biossorvente foram determinadas por porosimetria de mercúrio. A massa específica real foi obtida por picnometria de hélio (ACCUPYC 1330). As medidas de porosimetria do mercúrio (intrusão e extrusão) foram realizadas no LSRE/LCM usando um Quantachrome, Poremaster 60, numa faixa de pressão entre 0,5 e 30000 psia, na qual permite a medida total do volume dos poros com diâmetros entre 360  $\mu\text{m}$  e 60  $\text{Å}$ .

Foram realizadas caracterização por espectrofotometria de infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise térmica conforme descrito no item 3.2.2.

### 6.1.3 Reagentes

As concentrações de cromo foram preparadas a partir dos sais  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Darmstadt) ou  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (Fluka) em água deionizada. Para determinação da concentração de Cr(VI) utilizou-se solução de difenilcarbazida, já para o ajuste de pH utilizou-se soluções de NaOH e  $\text{HNO}_3$  a 0,1N.

### 6.1.4 Equipamentos e técnicas de análise

As análises de cromo total foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama (GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932). As determinações do teor de cromo foram realizadas no comprimento de onda de 357,9 nm, com uma intensidade de corrente de 6 A e largura de fenda de 0,2 nm. A chama utilizada foi de óxido nitroso-acetileno e o limite de detecção obtido foi de 0,08  $\text{mg L}^{-1}$ . A concentração de cromo (VI) foi medida por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro UNICAM – HELIOS). Seguiu-se o método referido no Standard Methods que se baseia na formação de um complexo rosado de cromo (VI) com 1,5-difenilcarbazida em solução ácida ( $\text{HNO}_3$ ) que absorve em 540 nm. O Cr (III) proveniente do processo de redução foi determinado por diferença da medida de cromo total e de Cr (VI).

#### 6.1.4.1 Espectrofotometria UV/Vis

A técnica da espectrofotometria é usada para calcular a concentração de cromo nas soluções durante o processo de adsorção. Essa técnica se baseia no fato de muitas moléculas absorverem luz ultravioleta ou visível. A absorbância de uma solução é diretamente proporcional ao comprimento do caminho ótico e a concentração das espécies que absorvem conforme a lei de Lambert–Beer –Bouguer. As curvas foram construídas para que a absorbância não ultrapassa-se o valor de 1. Após o preparo das soluções, as mesmas eram diluídas a fim de se obter uma absorbância abaixo de 1. As soluções sempre são acidificadas a fim de não ocorrer a precipitação do cromo.

#### 6.1.4.2 Espectrometria de absorção atômica em chama

A técnica de espectrometria de absorção atômica consiste na medida da absorção da energia luminosa por átomos gasosos no estado fundamental. Na espectrometria de absorção atômica em chama, a amostra injetada é primeiramente nebulizada e chega até uma chama (atomizador), sofrendo outros processos até que as moléculas se dissociem e formem um gás atômico capaz de absorver a radiação emitida pela fonte. Em condições ideais, a quantidade de radiação absorvida está diretamente relacionada com a concentração dos átomos no estado fundamental.

#### 6.1.4.3 Determinação do carbono orgânico total (TOC)

O carbono orgânico total foi obtido pela subtração do carbono total (CT) ao carbono inorgânico (CI). O CT é obtido por oxidação catalítica, após colocar a amostra na câmara de combustão a 680 °C. A água é vaporizada e o carbono orgânico e inorgânico são convertidos em dióxido de carbono, que é analisado numa célula NDIR (non-dispersive infrared gas analyzer). A concentração de CT é obtida utilizando a reta de calibração preparada com soluções padrão. Para medição do CI colocou-se a amostra num reator contendo uma solução de ácido fosfórico. Todo o carbono inorgânico presente em solução é convertido em dióxido de carbono, sendo este posteriormente analisado pelo NDIR.

### 6.1.5 Experimentos em batelada

#### 6.1.5.1 Cinética de redução de cromo (VI)

Os estudos cinéticos de redução de Cr (VI) foram realizados em reatores de vidro de 50 mL (cada tubo corresponde a um ponto da experiência cinética) contendo 45 mL de uma solução Cr (VI) desejada e uma certa quantidade de cortiça ( $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ). Os reatores foram colocados em um agitador rotativo a 40 rpm, dentro de um gabinete termostático, a fim de garantir uma temperatura constante ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Experimentos cinéticos foram realizados em diferentes proporções sólido/ líquido ( $S/L = 0,5, 1,0, 2,0, 4,0$  e  $6,0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_0 = 1,5$  e  $C_{\text{Cr(VI)},0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ), diferentes valores de pH inicial da solução ácida ( $\text{pH}_0 = 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5$  e  $4,0$ ;  $C_{\text{Cr(VI)},0} = 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $S/L = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), diferentes concentrações iniciais de Cr (VI) ( $C_{\text{Cr(VI)},0} = 1,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10, 15, 20, 30$  e  $40 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 3,0$ ,  $S/L = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), e diferentes temperaturas ( $T = 10, 18, 25, 35$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH}_0 = 3,0$ ,  $S/L = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $C_{\text{Cr(VI)},0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Depois de ajustar o pH inicial da solução de Cr (VI) ao valor predefinido, nenhum outro ajuste de pH foi realizado e o pH foi registrado antes e após a adição da biomassa. As amostras foram coletadas (cada tubo de vidro corresponde a uma amostra) em intervalos de tempo predeterminados, filtradas usando filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e analisadas por espectrofotometria de absorção molecular [Cr (VI)], e espectrometria de absorção atômica em chama ( $\text{Cr}_{\text{total}}$ ).

Cinéticas a diferentes temperaturas foram efetuadas para verificar o efeito na redução do Cr (VI). As temperaturas utilizadas foram 10, 18 25, 35 e 40  $^\circ\text{C}$ , nas condições ótimas de pH 3,0 e concentração de cortiça de  $4 \text{ g L}^{-1}$ .

Para quantificar a capacidade de redução máxima de Cr (VI) utilizando a cortiça natural, uma alta concentração de Cr (VI) de aproximadamente  $300 \text{ mg L}^{-1}$ , foi colocada em contato com uma pequena quantidade de biomassa ( $1,0 \text{ g / L}$ ; experimento limitante de biomassa) sob condições ácidas ( $\text{pH}_i = 1,0$ ) e  $T = 25^\circ\text{C}$ . A suspensão foi mantida em um agitador rotativo (40 rpm), até atingir uma concentração constante de Cr (VI), diferente de zero.

#### 6.1.5.2 Cinética de biossorção de cromo (III)

A capacidade de adsorção de Cr (III) para cortiça natural foi avaliada em experimentos cinéticos à temperatura de 25 °C e pH constante em 4,0. Os experimentos de adsorção em batelada foram realizados em reatores de vidro de 50 mL contendo 45 mL da solução pura de 1,0 mg L<sup>-1</sup> e 10 mg L<sup>-1</sup> Cr (III) e 1,0 g L<sup>-1</sup> de biossorvente, que foram colocados num agitador mecânico (40 rpm. Amostras foram retiradas em tempos definidos e filtradas utilizando filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim), e a análise química de Cr (III) foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica em chama. Antes e após a adição da biomassa o pH foi ajustado e mantido no valor requerido com HNO<sub>3</sub> concentrado ou solução de NaOH.

#### 6.1.5.3 Cinética de redução de Cr (VI) em regime contínuo

No estudo da remoção de cromo (VI) em regime contínuo foi utilizada uma coluna de leito fixo, com concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L<sup>-1</sup> e um pH de 3,0. As vazões de alimentação utilizadas foram de 5 e 10 mL min<sup>-1</sup>. Utilizou-se uma coluna de vidro de 35 cm de altura e 4,8 cm de diâmetro interno (Figura 24). Foram introduzidas na coluna, com altura do leito de 28 cm, 105 g de cortiça. O escoamento é ascendente sendo a solução alimentada à coluna por intermédio de uma bomba peristáltica (KNAUER).

No topo da coluna encontra-se uma válvula de 3 vias que permite recircular o ar para fora dos tubos antes do início da experiência. Na base da coluna encontra-se outra válvula de 3 (D) que permite recolher o líquido para amostragem ou redirecioná-lo para um sistema de monitorização contínua de pH. As amostras foram recolhidas em intervalos de tempo pré-definidos e armazenadas em recipientes de 10 mL, devidamente identificados, para serem analisadas as concentrações de cromo (VI) e cromo total.

Figura 24. Instalação experimental para realização dos ensaios em coluna de leito fixo com Cortiça.



Fonte: Autor (2018).

#### 6.1.5.4 Dessorção

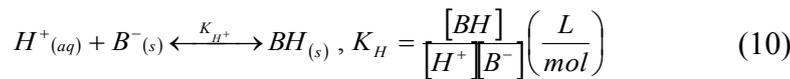
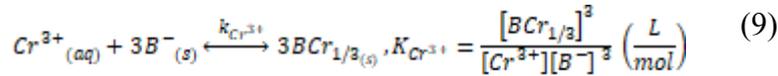
O biossorvente, depois de saturado foi regenerado por eluição com  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} \approx 1,0$ ) na concentração de 1 M e vazão de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ . Colheram-se amostras à saída da coluna em intervalos de tempo pré-definidos e mediu-se a concentração dos íons metálicos por EAA. Após a regeneração do adsorvente, procedeu-se a passagem de água de forma a estabilizar o pH no valor pretendido de 3,0.

### 6.1.6 Modelagem matemática em sistema batelada

#### 6.1.6.1 Equilíbrio

Em sistemas aquosos, dentro da faixa de pH usada neste trabalho ( $\leq 4$ ),  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{CrOH}^{2+}$  são as espécies mais abundantes, presentes em igual quantidade em pH 3,0. Em adição, a adsorção de cromo trivalente é qualitativamente demonstrada envolver um processo de troca catiônica entre íons de cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  e/ou  $\text{CrOH}^{2+}$ ) e os prótons dos grupos carboxílicos da biomassa. A biossorção de cátions metálicos pode ser bem explicada pela complexação com a carga negativa dos grupos presentes na superfície da biomassa.

Considerando os grupos carboxílicos monovalentes ( $B$ ) responsáveis pela ligação do cromo e inicialmente saturados com íons de hidrogênio, o sistema de complexação binária pode ser descrito através das seguintes reações:



Em que  $K_{Cr^{3+}}$  e  $K_{H^+}$  são as constantes de equilíbrio do  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  ( $L \text{ mol}^{-1}$ ), respectivamente.  $[Cr^{3+}]$  e  $[H^+]$  são as concentrações de equilíbrio de  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  na fase líquida ( $mmol \text{ L}^{-1}$ ).  $[B^-]$  é o número de sítios de ligação livres por unidade de massa de cortiça ( $mmol \text{ g}^{-1}$ ).  $[BH]$  e  $[BCr_{1/3}]$  são as concentrações de  $[Cr^{3+}]$  e  $[H^+]$  na fase sólida, respectivamente.

Aqui o metal ligado ao sítio foi considerado como  $BCr_{1/3}$  em vez de  $B_3Cr$ , para enfatizar que três ligações têm que ser quebradas na ligação competitiva ou na dessorção do metal.

Quando a biomassa reage com o metal em solução, os sítios são ocupados pelo  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  ou permanecem livres. Portanto o balanço de massa para os sítios pode ser descrito como:

$$[B]_T = [B^-] + [BH] + [BCr_{1/3}] \quad (11)$$

Em que  $[B]_T$  é o número total de sítios B por unidade de massa de cortiça ( $mmol \text{ g}^{-1}$ ). Substituindo as Eqs. (9) e (10) na Eq. (11), a concentração de sítios ativos pode ser expressa como:

$$[B^-] = \frac{[B]_T}{1 + K_{H^+}[H^+] + \sqrt[3]{K_{Cr^{3+}}[Cr^{3+}]}} \quad (12)$$

A quantidade de  $\text{Cr}^{3+}$  adsorvida ( $q_{\text{Cr}^{3+}} = [BCr_{1/3}] / 3$ ) pode ser calculada combinando as Eqs. (9) e (12), que dá:

$$q_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{([B]_T / 3) \sqrt[3]{K_{\text{Cr}^{3+}} [\text{Cr}^{3+}]}}{1 + K_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + \sqrt[3]{K_{\text{Cr}^{3+}} [\text{Cr}^{3+}]}} \quad (13)$$

Considerando que durante a redução de cromo hexavalente e consequente oxidação da cortiça, o número de grupos disponíveis na cortiça para ligação diminui, desta forma a Eq. (13) foi reescrita da seguinte forma:

$$q_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{\{[B]_T X_{\text{OXI}} / 3\} \sqrt[3]{K_{\text{Cr}^{3+}} [\text{Cr}^{3+}]}}{1 + K_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + \sqrt[3]{K_{\text{Cr}^{3+}} [\text{Cr}^{3+}]}} \quad (14)$$

Em que  $X_{\text{OXI}}$  é fração de compostos orgânicos oxidados e é calculada da seguinte forma:

$$X_{\text{OXI}} = \frac{[\text{Cr}^{6+}]_0 - [\text{Cr}^{6+}]}{C_{\text{OC}}^* [B]} \quad (15)$$

Em que  $[\text{Cr}^{6+}]_0$ ,  $[\text{Cr}^{6+}]$ ,  $C_{\text{OC}}^*$  e  $[B]$  são respectivamente, a concentração inicial de  $\text{Cr}^{6+}$  na fase líquida ( $\text{mmol L}^{-1}$ ), a concentração de  $\text{Cr}^{6+}$  na fase líquida ( $\text{mmol L}^{-1}$ ), quantidade equivalente de compostos orgânicos por unidade de grama de cortiça ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e concentração de cortiça ( $\text{g L}^{-1}$ ).

Assumindo o termo  $[B]_T = Q_{\text{MAX}}$  e escrevendo parâmetros  $K_{\text{Cr}^{3+}}$  e  $K_{\text{H}^+}$  na potência de base 10, a Eq. (14) pode ser escrita da seguinte forma:

$$q_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{\{Q_{\text{MAX}} X_{\text{OXI}} / 3\} \sqrt[3]{10^{pK_{\text{Cr}^{3+}}} [\text{Cr}^{3+}]}}{1 + 10^{pK_{\text{H}^+}} [\text{H}^+] + \sqrt[3]{10^{pK_{\text{Cr}^{3+}}} [\text{Cr}^{3+}]}} \quad (16)$$

Em que  $pK_{\text{Cr}^{3+}}$  e  $pK_{\text{H}^+}$  são as constantes de afinidade do  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{H}^+$ .

A quantidade de  $H^+$  adsorvida ( $q_{H^+} = [BH]$ ) pode ser calculada da mesma maneira como para o  $Cr^{3+}$ , porém combinando-se as Eqs. (10) e (12), obtém-se

$$q_{H^+} = \frac{\{Q_{MAX} X_{OXI} / 3\} 10^{pK_{H^+}} [H^+]}{1 + 10^{pK_H} [H^+] + \sqrt[3]{10^{pK_{Cr^{3+}}} [Cr^{3+}]}} \quad (17)$$

O modelo matemático através do Excel Solver (Quasi-Newton algorithm) foram ajustados aos dados experimentais obtidos a partir do equilíbrio.

#### 6.1.6.2 Modelagem Matemática em Sistema Batelada

Para uma descrição quantitativa do processo de redução do cromo hexavalente e adsorção do cromo trivalente em reator batelada foram assumidas as seguintes hipóteses: (i) dimensão das partículas de cortiça foram assumidas como esféricas; (ii) equilíbrio para o do  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  é descrito pelas Eqs. (16) e (17), respectivamente; (iii) sistema isotérmico; (iv) resistência a transferência de massa no filme hidrodinâmico entorno da partícula desprezível; (v) taxa de adsorção de  $Cr^{3+}$  controlada pelo modelo de LDF (linear driving force).

O balanço de massa do  $Cr^{6+}$  em sistema batelada é descrito por:

$$\frac{d[Cr^{6+}]}{dt} = - \frac{k[Cr^{6+}][OC][H^+]}{V} \quad (18)$$

Em que  $k$ ,  $[OC]$ ,  $V$  e  $t$  são respectivamente, constante de reação de redução do cromo hexavalente ( $L^2 \text{ mmol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), concentração de composto orgânicos ( $\text{mmol g}^{-1}$ ), volume (L) e tempo (s). O termo  $[OC]$  é calculado da seguinte forma:

$$[OC] = C_{oc}^* [B] - [Cr^{6+}]_o + [Cr^{6+}] \quad (19)$$

O balanço de massa do  $Cr^{3+}$  em sistema batelada é descrito por:

$$\frac{d[Cr^{3+}]}{dt} = \frac{W}{V} \frac{d\langle q_{Cr^{3+}} \rangle}{dt} + \frac{k[Cr^{6+}][OC][H^+]}{V} \quad (20)$$

O balanço de massa do  $H^+$  em sistema batelada é descrito por:

$$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{W}{V} \frac{d\langle q_{H^+} \rangle}{dt} - \frac{k[Cr^{6+}][OC][H^+]}{V} \quad (21)$$

Em que  $W$ ,  $\langle q_{Cr^{3+}} \rangle$  e  $\langle q_{H^+} \rangle$  são respectivamente, a massa de cortiça (g), a concentração média de  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  na fase sólida ( $mmol\ g^{-1}$ ). A concentração média de  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  na fase sólida pode ser escrita pelo modelo LDF, conforme apresentado nas Eqs. (22) e (23).

$$\frac{d\langle q_{Cr^{3+}} \rangle}{dt} = k_{p,Cr^{3+}} a_p (q_{Cr^{3+}} - \langle q_{Cr^{3+}} \rangle) \quad (22)$$

$$\frac{d\langle q_{H^+} \rangle}{dt} = k_{p,H^+} a_p (q_{H^+} - \langle q_{H^+} \rangle) \quad (23)$$

Em que  $k_{p,Cr^{3+}}$ ,  $k_{p,H^+}$  e  $a_p$  são, respectivamente, o coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula do  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  ( $cm\ s^{-1}$ ) e a área específica da partícula ( $cm^{-1}$ ).

Introduzindo as variáveis adimensionais, obtém-se:

$$y_{b_{Cr^{6+}}} = \frac{[Cr^{6+}]}{[Cr]_{T,o}} \quad (24)$$

$$y_{b_{Cr^{3+}}} = \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr]_{T,o}} \quad (25)$$

$$y_{b_{H^+}} = \frac{[H^+]}{[H^+]_o} \quad (26)$$

$$y_{OC} = \frac{[OC]}{C_{OC}^*[B]} \quad (27)$$

$$y_{Cr^{3+}} = \frac{q_{Cr^{3+}}}{Q_{MAX}} \quad (28)$$

$$y_{H^+} = \frac{q_{H^+}}{Q_{MAX}} \quad (29)$$

$$\langle y_{Cr^{3+}} \rangle = \frac{\langle q_{Cr^{3+}} \rangle}{Q_{MAX}} \quad (30)$$

$$\langle y_{H^+} \rangle = \frac{\langle q_{H^+} \rangle}{Q_{MAX}} \quad (31)$$

Em que  $y_{b_{Cr^{6+}}}$ ,  $y_{b_{Cr^{3+}}}$ ,  $y_{b_{H^+}}$ ,  $y_{OC}$ ,  $y_{Cr^{3+}}$ ,  $y_{H^+}$ ,  $\langle y_{Cr^{3+}} \rangle$  e  $\langle y_{H^+} \rangle$  são, respectivamente, as concentrações adimensionais de  $Cr^{6+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  na fase líquida, concentração adimensional de composto orgânicos, concentração adimensional de  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  na fase sólida em equilíbrio com os compostos da fase líquida, e a concentração adimensional média de  $Cr^{3+}$  e  $H^+$  na fase sólida.

Substituindo as variáveis adimensionais nas Eqs. (16) a (22), tem-se:

$$y_{Cr^{3+}} = \frac{\{X_{OXI}/3\} \sqrt[3]{10^{pK_{Cr^{3+}}} y_{b_{Cr^{3+}}} [Cr]_{T,o}}}{1 + 10^{pK_{H^+}} y_{b_{H^+}} [H]_o + \sqrt[3]{10^{pK_{Cr^{3+}}} y_{b_{Cr^{3+}}} [Cr]_{T,o}}} \quad (32)$$

$$y_{H^+} = \frac{\{X_{OXI}/3\} y_{b_{H^+}} [H]_o}{1 + 10^{pK_{H^+}} y_{b_{H^+}} [H]_o + \sqrt[3]{10^{pK_{Cr^{3+}}} y_{b_{Cr^{3+}}} [Cr]_{T,o}}} \quad (33)$$

$$\frac{dy_{b_{Cr^{6+}}}}{dt} = - \frac{ky_{b_{Cr^{6+}}} y_{OC} y_{b_{H^+}} C_{OC}^* [B][H^+]_o}{V} \quad (34)$$

$$\frac{dy_{b_{Cr^{3+}}}}{dt} = - \frac{WQ_{MAX}}{V[Cr]_{T,o}} \frac{d\langle q_{Cr^{3+}} \rangle}{dt} + \frac{ky_{b_{Cr^{6+}}} y_{OC} y_{b_{H^+}} C_{OC}^* [B][H^+]_o}{V} \quad (35)$$

$$\frac{dy_{b_{H^+}}}{dt} = - \frac{WQ_{MAX}}{V[H]_o} \frac{d\langle q_{H^+} \rangle}{dt} - \frac{ky_{b_{Cr^{6+}}} y_{OC} y_{b_{H^+}} C_{OC}^* [B][H^+]_o}{V} \quad (36)$$

$$\frac{d\langle y_{Cr^{3+}} \rangle}{dt} = k_{p,Cr^{3+}} a_p (y_{Cr^{3+}} - \langle y_{Cr^{3+}} \rangle) \quad (37)$$

$$\frac{d\langle y_{H^+} \rangle}{dt} = k_{p,H^+} a_p (y_{H^+} - \langle y_{H^+} \rangle) \quad (38)$$

As condições iniciais para as Eqs. (34) a (38) são:

$$y_{Cr^{6+},o} = \frac{[Cr^{6+}]_o}{[Cr]_{T,o}} \quad (39)$$

$$y_{Cr^{3+},o} = \frac{[Cr^{3+}]_o}{[Cr]_{T,o}} \quad (40)$$

$t=0$

$$y_{H^+,o} = 1 \quad (41)$$

$$\langle y_{Cr^{3+}} \rangle_o = 0 \quad (42)$$

$$\langle y_{H^+} \rangle_o = 0 \quad (43)$$

As Eqs. (24) a (38) juntamente com as condições iniciais foram resolvidas no MatLAB 2013<sup>a</sup> usando a função interna ode23tb. Os parâmetros  $k$ ,  $k_{p,Cr^{3+}+a_p}$  e  $k_{p,H^+}+a_p$  foram estimados pelo solver interna patternsearch, que é uma função usada em otimização não-linear. O grau de ajuste dos dados experimentais e simulados foi estimado por uma função objetivo (FO), dada por:

$$FO = \sum_{j=1}^N (y_{b,j}^{obs} - y_{b,j}^{pred})^2 \quad (44)$$

Em que  $j$ ,  $N$ ,  $y_{b,j}^{obs}$  e  $y_{b,j}^{pred}$  são, respectivamente, o ponto  $j$  em dado tempo, o número total de experimentos, a concentração experimental adimensional no ponto  $j$  e a concentração predita adimensional no ponto  $j$ .

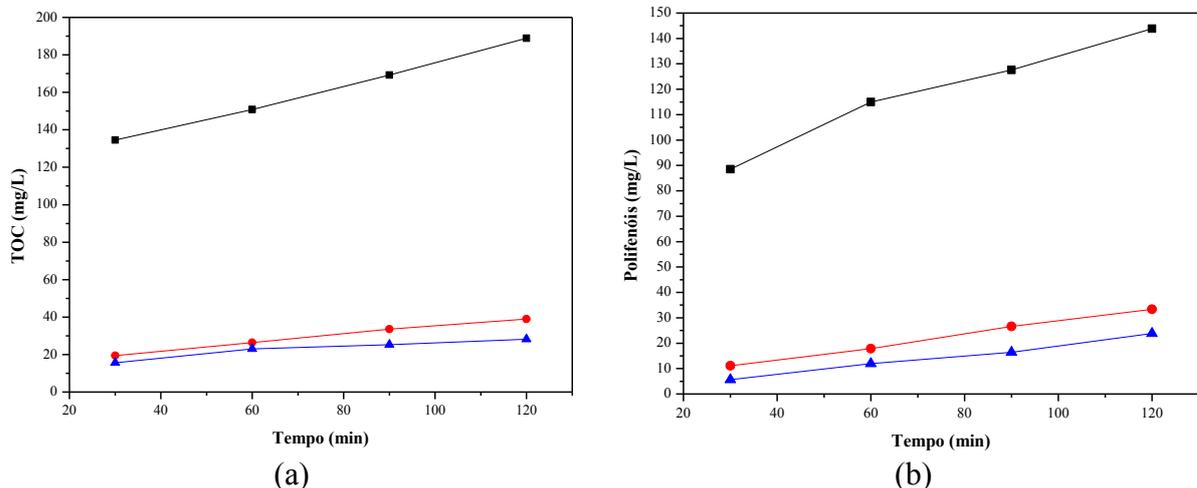
## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO - REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados experimentais concernentes ao estudo da redução e remoção do cromo hexavalente e trivalente, respectivamente. A discussão se dará em torno dos resultados referentes à influência de fatores, como diferentes concentrações de cortiça, pH, concentrações de cromo e temperatura no processo batelada e em coluna de leito fixo.

### 7.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Um dos parâmetros acompanhados em relação a lavagem da cortiça foram o carbono total e os polifenóis. A lavagem demonstrou que não foram liberados compostos inorgânicos (CI), porém uma grande carga de carbono orgânico total (COT) foi liberada. Desta forma determinou-se que o processo de lavagem deveria ser realizado em três ciclos de 2 h cada. A quantidade de COT e Polifenóis são apresentadas na Figura 25.

Figura 25. a) COT; b) Polifenóis. (■) 1º ciclo de lavagem; (●) 2º ciclo de lavagem; (▲) 3º ciclo de lavagem.



Fonte: Autor (2018).

O problema dos efluentes líquidos gerados pela indústria da cortiça já foi estudado por outros autores. Minhalma e De Pinho (2001). Guedes et al. (2003) e Peres et al. (2004)

analisaram os níveis das águas utilizados no cozimento da cortiça. A água apresenta uma composição complexa e variada, designadamente no que se refere a compostos fenólicos, sendo a presença de polifenóis (taninos) de particular relevância visto apresentarem elevada toxicidade a meios aquáticos, mesmo em concentrações baixas. Além de compostos fenólicos, outros compostos solúveis são liberados na água. As águas apresentaram outros fatores ambientalmente desfavoráveis, como o baixo pH devido à extração de ácidos polifenólicos e a temperatura elevada a que estas águas são libertadas do processo. Os autores observaram que a presença destes compostos origina valores elevados de Sólidos Suspensos Totais (SST), Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $DBO_5$ ) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), bem como o aparecimento de cheiro e cor intensos.

Já Conde et al, (1997) estudaram os compostos fenólicos extraíveis da cortiça, e identificaram ácidos fenólicos (gálhico, vanílico, cafeico, ferúlico e elágico), aldeídos fenólicos (vanilina, coniferaldeído e sinapaldeído) e cumarinas (esculetina e escopoletina).

## 7.2 REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM BATELADA

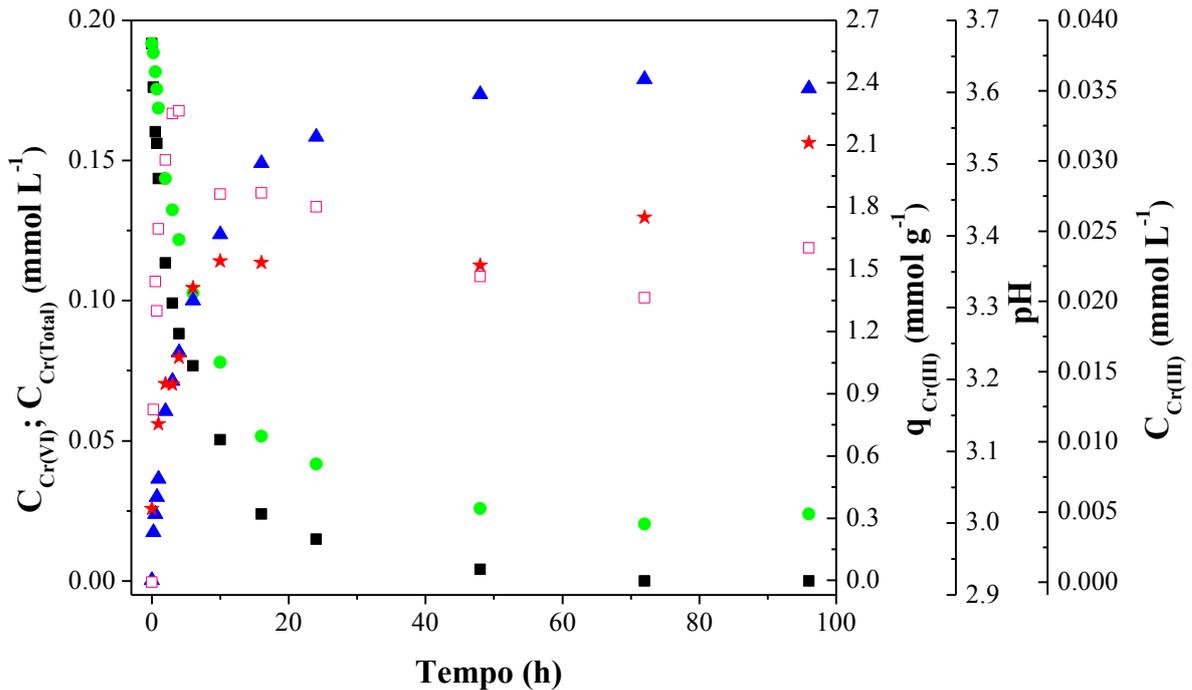
Para analisar o comportamento do Cr (VI) na presença da biomassa, a variação da concentração de Cr com o tempo foi investigada em pH 3,0 (Figura 26). A concentração de Cr (VI) diminui com o tempo, sendo que ele é completamente removido da fase aquosa em 48h de acordo com o observado por López-García *et al.* (2013), López-García *et al.* (2012), Park *et al.* (2008). Entretanto, Cr (III), que não estava inicialmente presente, aparece na fase aquosa e sua concentração aumenta no início em que a velocidade de reação é maior, em seguida sua concentração diminui, indicando a sua adsorção, seu surgimento se dá até que tenha concentrações de Cr (VI) presente na solução. Entretanto, esse aumento não é proporcional ao desaparecimento do Cr (VI), visto que parte do cromo fica aderido à superfície do biossorvente.

Após a completa redução de Cr (VI), aproximadamente 90% do cromo total estava ligado à biomassa. Essa redução na concentração de cromo total é influenciada pelo pH, o qual com o passar do tempo, teve um leve aumento.

A reação redox entre os íons Cr (VI) e os grupos de doadores de elétrons presentes no biomaterial pode ser rápida e espontânea. Como Cr (VI) liga-se aos grupos carregados positivamente devido à atração eletrostática, ele é então rapidamente reduzido a sua forma trivalente. Verifica-se, assim, que dois processos ocorrem simultaneamente, a adsorção do Cr

(VI) na superfície do biossorvente e sua redução a Cr (III). Na sequência ocorre o processo de adsorção de Cr (III) junto aos sítios ativos criados pela oxidação.

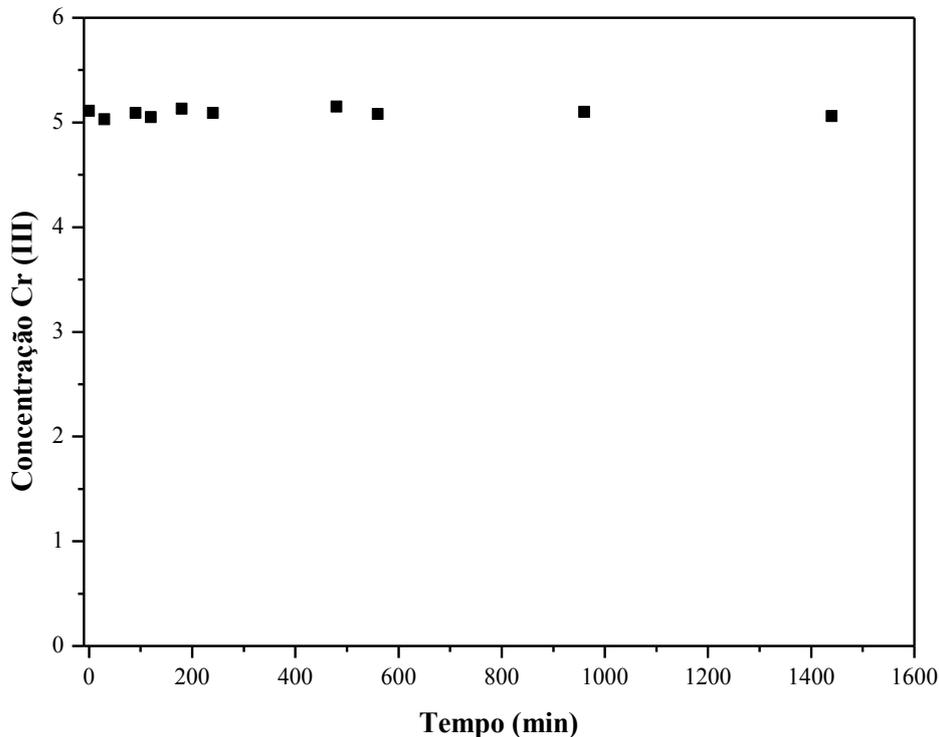
Figura 26. Redução de Cr (VI) pela cortiça. Condições: Concentração inicial de Cr (VI) de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $4,0 \text{ g L}^{-1}$  de biomassa;  $\text{pH}_0$  3,0 e  $T = 25^\circ$ . (■)  $C_{\text{Cr(VI)}}$ ; (●)  $C_{\text{Cr(Total)}}$ ; (□)  $C_{\text{Cr(III)}}$ ; (▲)  $q_{\text{Cr(III)}}$ ; (★) pH;



Fonte: Autor (2018).

Já para analisar o cinética do Cr (III) na presença da biomassa, a variação da concentração de Cr com o tempo foi investigada em pH 3,0, utilizando uma solução pura de Cr (III). A concentração de Cr (III) manteve-se constante ao longo do tempo, indicando que a cortiça não é capaz de remover Cr (III) sem antes passar pelo processo de oxidação da biomassa.

Figura 27. Cinética de remoção Cr (III). Condições: 5 mg L<sup>-1</sup>, T = 25 °C, pH<sub>0</sub> 3,0, agitação 40 rpm.



Fonte: Autor (2018).

### 7.2.1 Efeito da concentração de biomassa

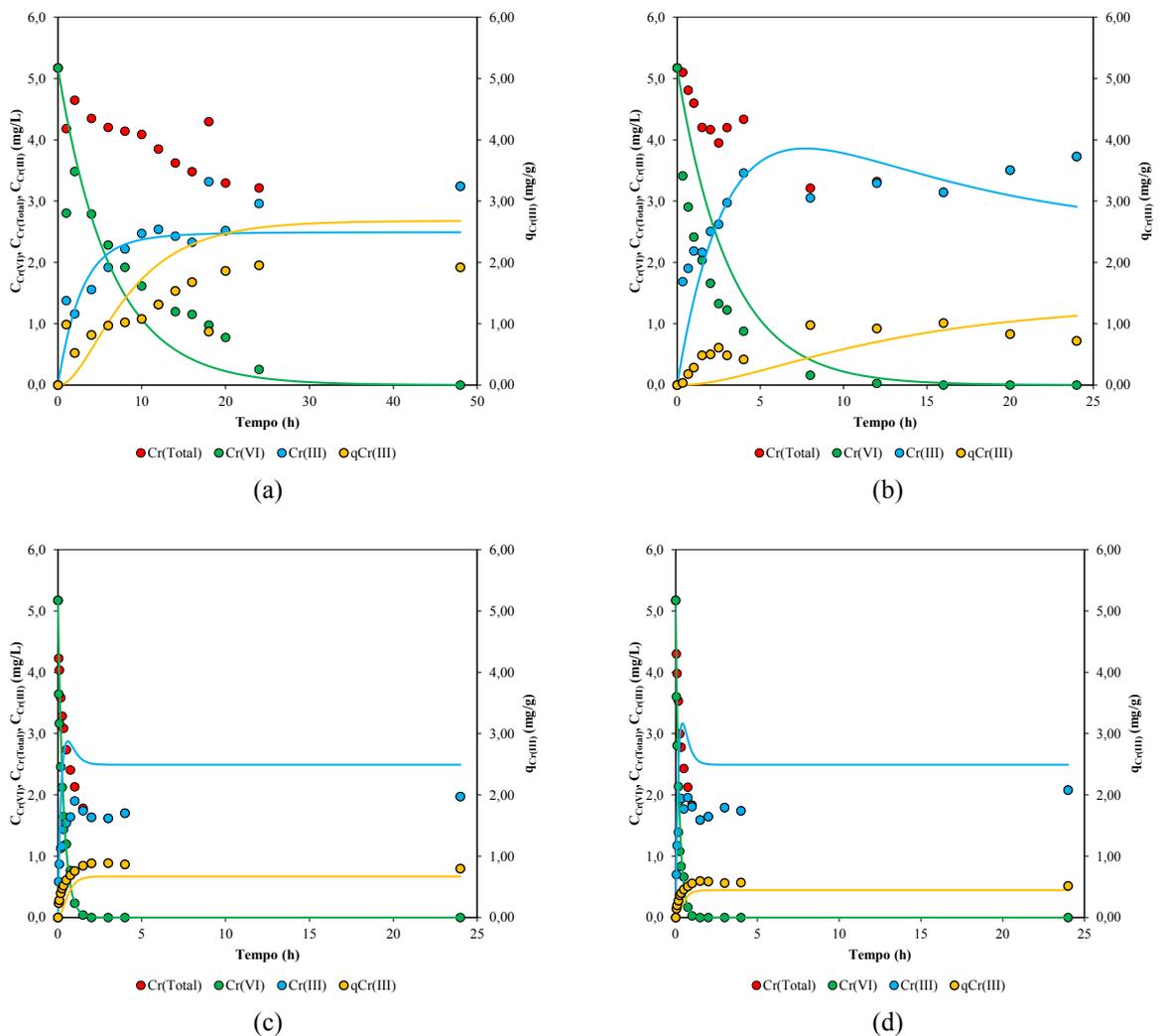
As Figuras 28 (a), (b), (c) e (d) mostram os perfis de cromo hexavalente, cromo trivalente e concentração total de cromo na fase líquida, bem como o perfil da concentração de cromo trivalente na fase sólida em função do tempo, em várias concentrações de biomassa num intervalo de 0,5 a 6,0 g L<sup>-1</sup>, para uma concentração inicial de Cr (VI) de 5,0 mg L<sup>-1</sup>, pH controlado de 1,5 e temperatura de 25°C. Como pode ser verificado, a cinética de remoção é afetada pela variação da quantidade de biomassa. A taxa de redução de Cr (VI) e remoção de Cr total aumenta conforme aumenta a dosagem de biossorbente.

A partir da Figura 28, foi possível observar que para concentrações maiores de biomassa no meio, a reação de redução de Cr (VI) é maior que a adsorção de Cr (III), ocorrendo um pico inicial na concentração de Cr (III), o qual foi previsto pelo modelo cinético.

Já em relação à capacidade de adsorção de Cr (III), observou-se a redução com o aumento da concentração de biomassa, mas em concentrações maiores, o processo foi rápido e sem grandes variações.

Com relação à capacidade de adsorção do Cr total foi encontrado ser a mesma, independente da concentração. Uma remoção em torno de 90% foi obtida ao final. As análises subsequentes foram realizadas utilizando concentração de biomassa de  $4,0 \text{ g L}^{-1}$ , devido a uma melhor razão sólido- líquido obtida.

Figura 28. Redução de Cr (VI) com diferentes concentrações de biomassa e ajuste ao modelo cinético. Condições: temperatura  $25^\circ\text{C}$ , agitação 40 rpm, concentração de Cr (VI) de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 1,5. a)  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; b)  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ; c)  $4,0 \text{ g L}^{-1}$ ; d)  $6,0 \text{ g L}^{-1}$ ;

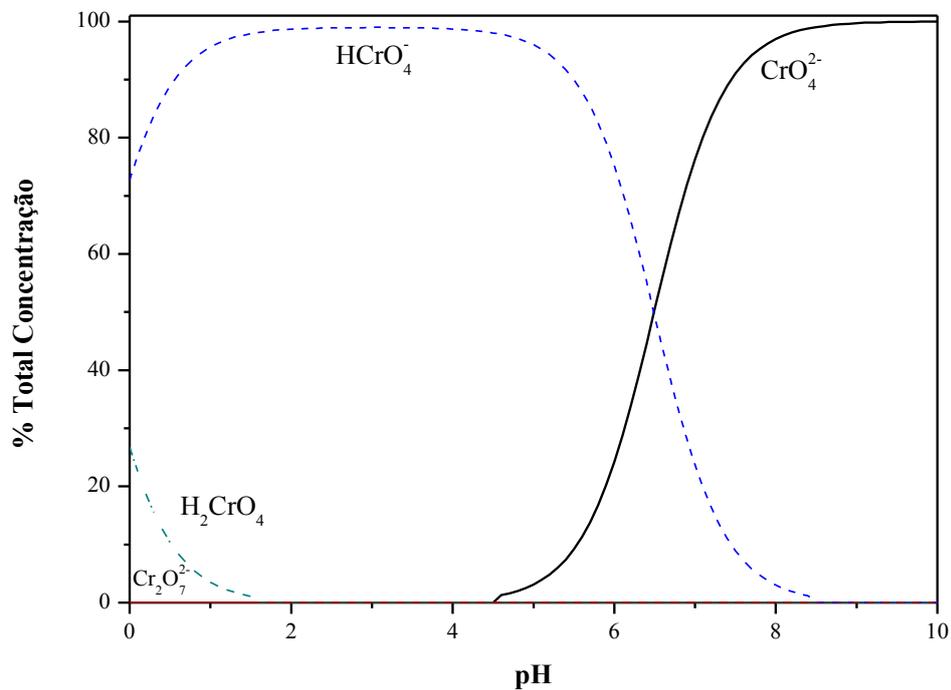


### 7.2.2 Avaliação da influência do pH

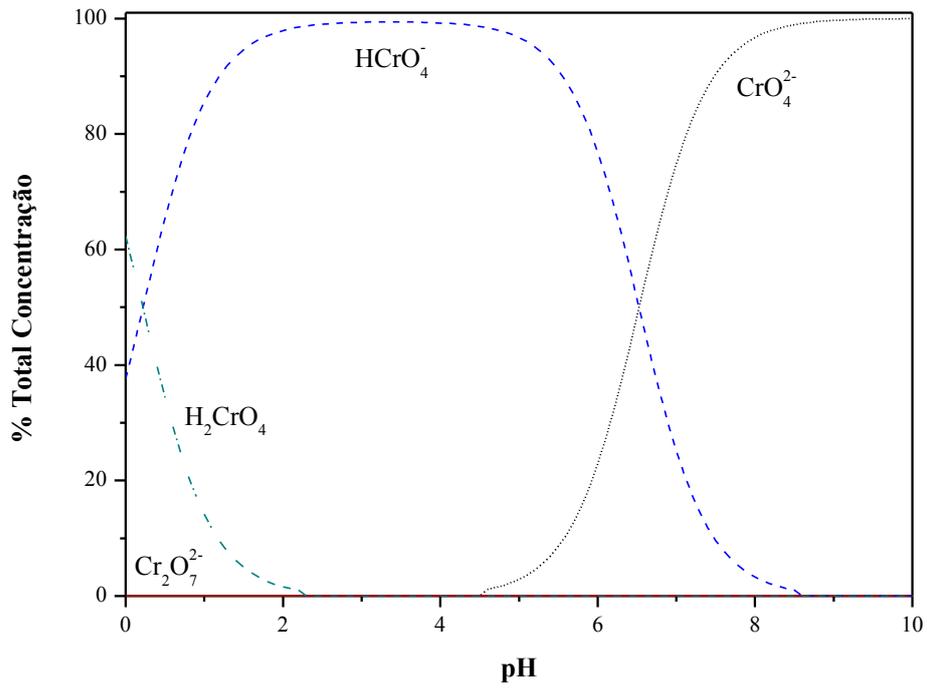
O cromo hexavalente existe em várias espécies dependendo do pH do meio e da concentração total de Cr (VI) e temperatura, como está apresentado na Figura 29.

Pelo diagrama da Figura 29 (a) verifica-se que a espécie  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  pertence ao grupo dos ácidos fortes e em pH acima de 1,0 suas formas desprotonadas prevalecem e tem sua fração aumentada com o aumento da temperatura (Figura 29 (b)), sendo que acima do pH 8 somente íons  $\text{CrO}_4^{2-}$  existem em solução, nessa faixa de concentração. Em uma faixa de pH de 1 a 6 a forma que predomina é a espécie  $\text{HCrO}_4^-$ .

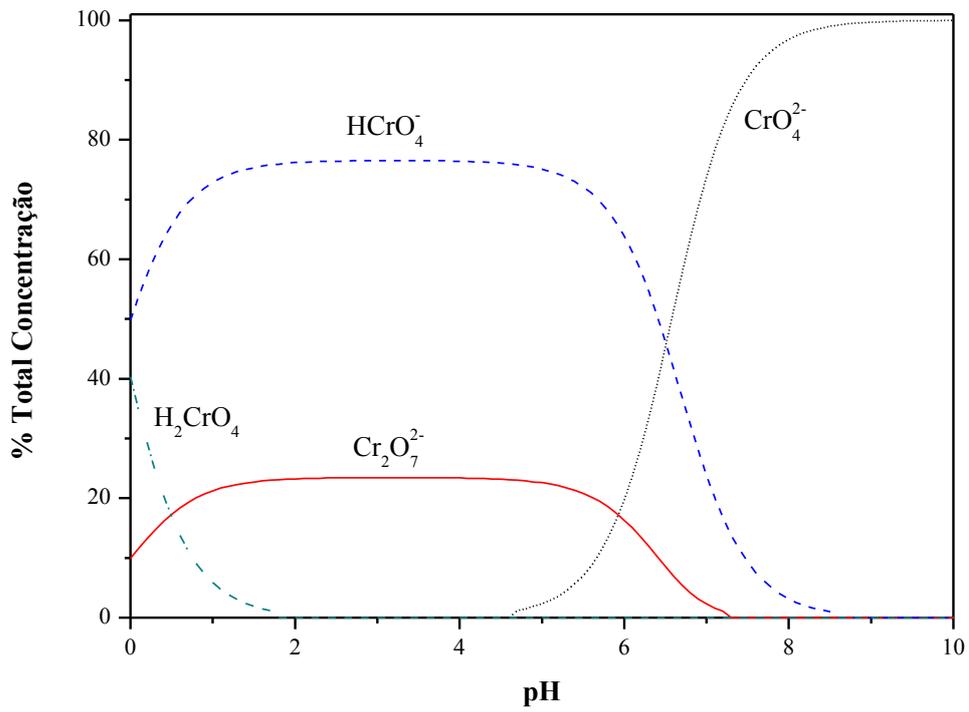
Figura 29. Diagrama de especiação de Cr (VI) em função do pH (a) Para uma concentração de aproximadamente  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e Temperatura  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) Para uma concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e Temperatura  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) Para uma concentração de  $300 \text{ mg L}^{-1}$  e temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando software *MINEQL*.



(a)



(b)



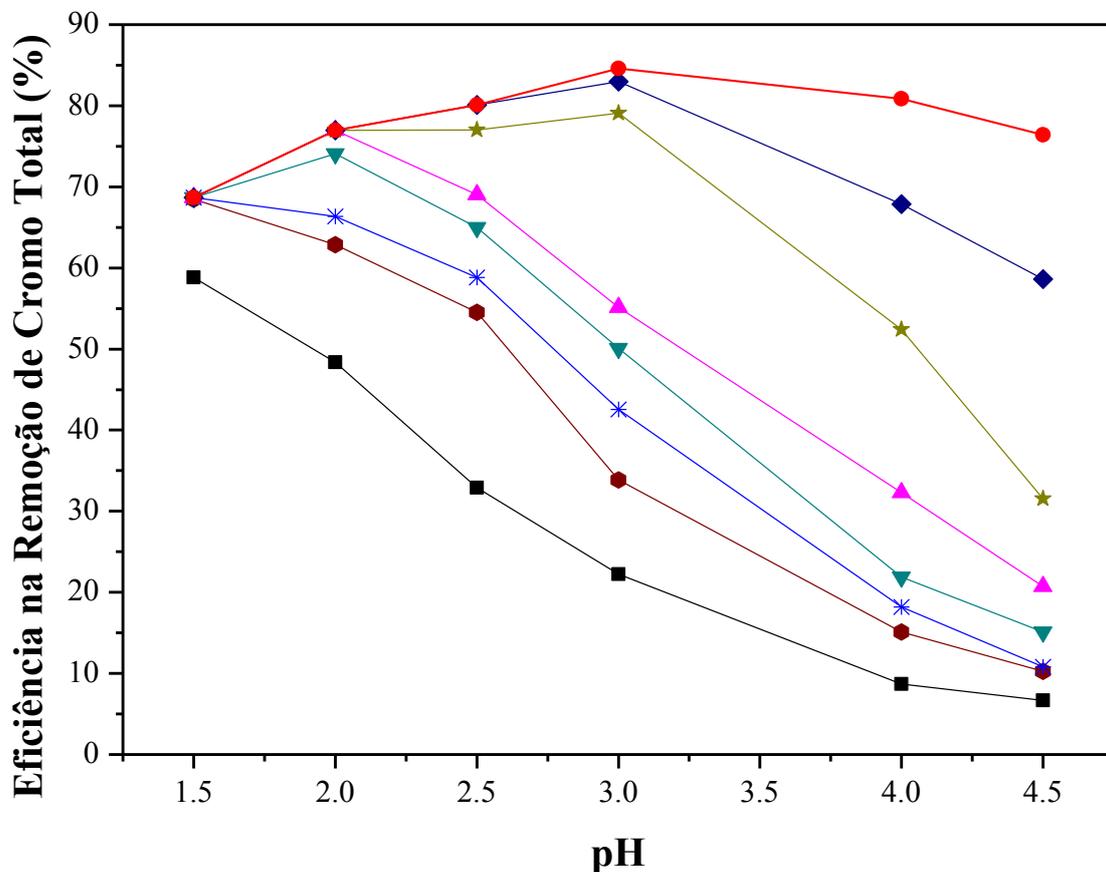
(c)

Fonte: Autor (2018).

Em concentrações mais elevadas a forma que tende a predominar em solução aquosa de baixo pH é o oxiânion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  como visto na Figura 29 (c). Nessas condições, não há possibilidade de ligação com outros grupos carregados negativamente, como carboxilatos, devido à repulsão de cargas. Conseqüentemente a ligação do Cr (VI) em pH 2,5 pode ocorrer com ligantes carregados positivamente tais como grupos amino ou através da redução de Cr (VI) a Cr(III) e subsequente ligação de Cr (III) a biomassa (ROMERO-GONZÁLEZ et al., 2005).

A eficiência de remoção do Cr total na fase aquosa também foi investigada em vários valores de pH e em diferentes tempos de contato, como apresentado na Figura 30. A eficiência de remoção do Cr total aumenta com o aumento do tempo de contato e um pH ótimo existe para um tempo de contato fixo. A maior eficiência de remoção de cromo total da solução se dá em pH 3,0 e um tempo de contato de 18 h.

Figura 30. Eficiência de remoção do cromo total em diferentes valores de pH. Condições: 5 mg L<sup>-1</sup> de Cr (VI), concentração de biomassa de 4 g L<sup>-1</sup>, temperatura de 25 °C. (■) 1 h; (●) 2 h; (\* ) 3 h; (▼) 4 h; (▲) 6 h; (★) 18 h; (◆) 30 h (●) 72 h.



Fonte: Autor (2018).

De acordo com a Figura 31 os seguintes aspectos foram observados: i) para pH muito baixo os prótons em solução favorecem o processo de redução, mas dificultam a biossorção do Cr (III) devido à competição destes com os  $H^+$  da solução; ii) com um aumento do pH, a eficiência de remoção do Cr total aumenta devido às espécies catiônicas de Cr (III) facilmente ligarem-se à biomassa em pH elevados; iii) em pH superiores a 3,0 não há prótons suficientes em solução para que ocorra a reação de redução diminuindo a eficiência de remoção do Cr total. Os estudos posteriores decorreram em pH 3,0.

Conforme já destacado na Figura 28, em condições de concentração de biomassa alta e pH baixo, a velocidade de redução do Cr (VI) é alta em relação à velocidade de adsorção de Cr (III); isso ocorre devido à maior disponibilidade de elétrons e à reação de redução ser favorecida em pH baixo. Com o aumento do pH, a velocidade de reação diminui e com isso a redução de Cr (VI) leva um tempo superior para ocorrer completamente.

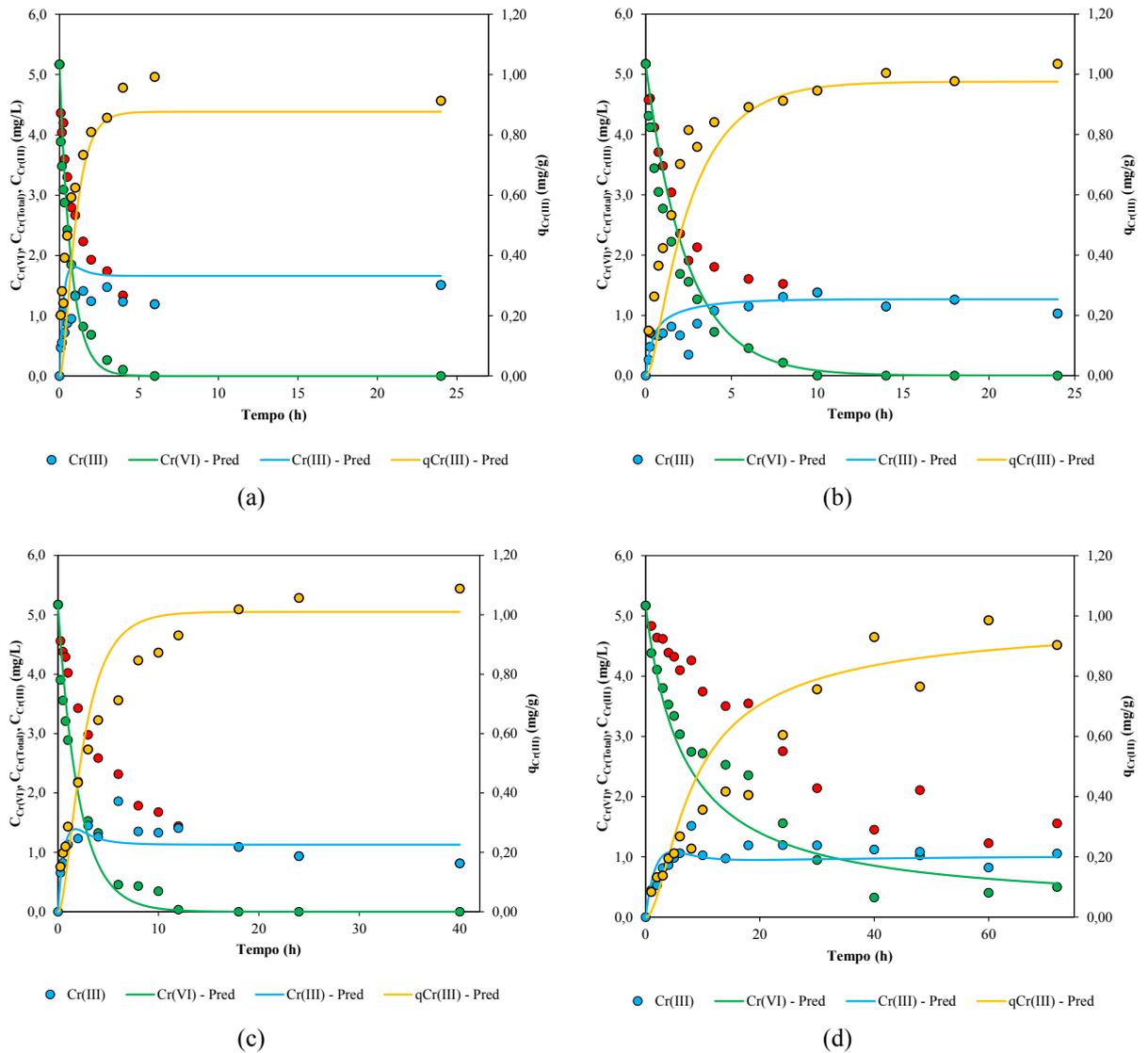
Já Park et al. (2008) demonstraram que a constante da velocidade específica de reação é fortemente dependente do pH, e que existe uma correlação linear entre o logaritmo da velocidade de reação e o valor do pH, de acordo com a equação 45.

$$k = f([H^+]) = a[H^+]^n, \quad \log k = \log a + n * pH \quad (45)$$

Em que  $n$  é a ordem da reação em relação à concentração de prótons e  $a$  é uma constante empírica.

Uma quantidade significativa de matéria orgânica dissolvida foi liberada para o sistema, confirmada pela análise TOC na solução aquosa, principalmente devido à oxidação da biomassa durante a redução de Cr (VI).

Figura 31. Redução de Cr (VI) com diferentes pH e ajuste ao modelo cinético. Condições: temperatura 25 °C, agitação 40 rpm e concentração de biomassa 4,0 g L<sup>-1</sup>. a) pH 1,5; b) pH 2,0; c) pH 3,0; d) pH 4,0;



Fonte: Autor (2018).

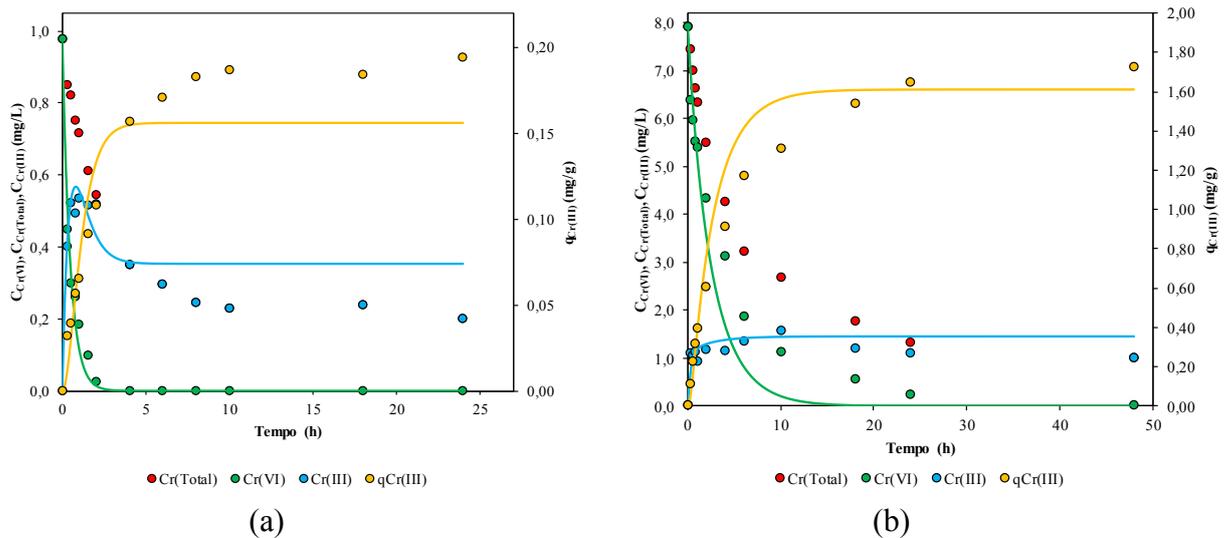
### 7.2.3 Efeito da concentração inicial

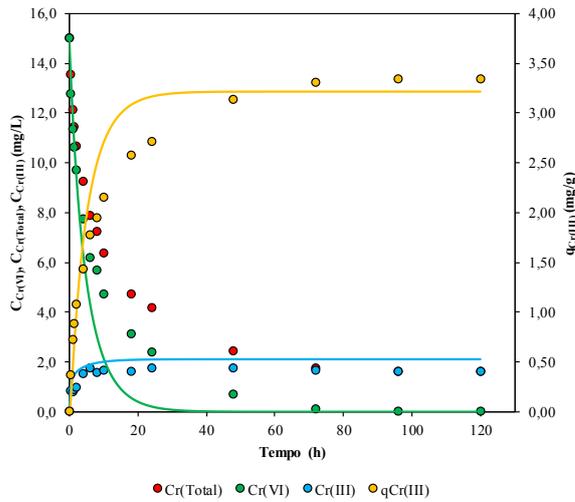
O efeito da concentração inicial de cromo (VI) em solução foi avaliado, mantendo-se constante a concentração da biomassa em 4 g L<sup>-1</sup>. A dependência no tempo para as espécies de Cr (VI), cromo total, e Cr (III) em fase líquida, e Cr (III) em fase sólida está apresentada nas Figuras 32 (a), (b), (c) e (d), para concentrações de 1; 7,5; 15 e 40 mg<sub>Cr(VI)</sub> L<sup>-1</sup>,

respectivamente. Pode ser verificado pela Figura 32 que para as concentrações iniciais de Cr (VI) a biomassa não tem influência na taxa de remoção de Cr (VI), devido a ter sítios da biomassa suficientes para que ambos os processos ocorram, de adsorção e redução de Cr (VI).

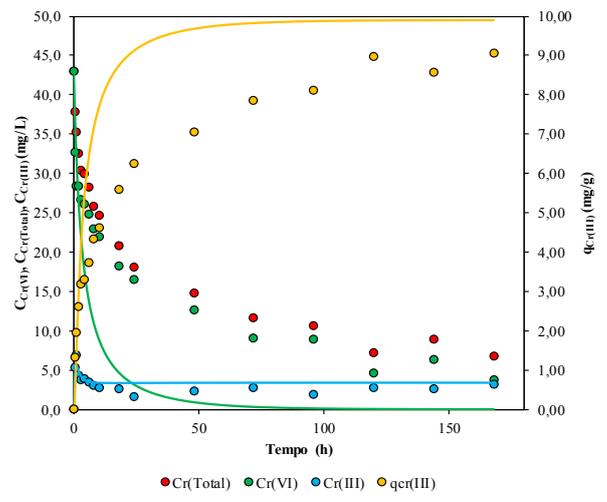
Enquanto que, para uma maior concentração de Cr (VI), 300 mg L<sup>-1</sup> (Figura Apêndice A1), a velocidade se torna mais lenta devido a uma maior dependência da concentração da biomassa, uma vez que está relacionada com uma maior disputa pelos sítios ativos, ao passo que os grupos doadores de elétrons vão sendo oxidados com o tempo. Outro fato observado que a redução continua por muito tempo, embora lenta. Esse processo lento é devido à demora em acessar os sítios ativos no centro das partículas.

Figura 32. Redução de Cr (VI) com diferentes concentrações de Cr (VI) e ajuste ao modelo cinético. Condições: temperatura 25 °C, agitação 40 rpm e concentração de biomassa 4,0 mg L<sup>-1</sup> e pH 3,0. a) 1,0 g L<sup>-1</sup>; b) 7,5 g L<sup>-1</sup>; c) 15,0 g L<sup>-1</sup>; d) 40,0 g L<sup>-1</sup>;





(c)



(d)

Fonte: Autor (2018).

#### 7.2.4 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi avaliado na redução do Cr (VI), e o modelo cinético foi ajustado aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos através do modelo são apresentados na Tabela 11.

Observa-se de acordo com a Tabela 11 que conforme a temperatura é aumentada a taxa de remoção do Cr (VI) aumenta  $K$  ( $h^{-1}$ ). Em geral, um aumento da temperatura induz a taxa da reação redox, devido a um aumento na difusão dos íons da solução para a superfície do biossorbente. Além disso, a taxa de remoção de cromo total também é afetada pela temperatura, sendo que quanto maior essa temperatura maior será a taxa de remoção (Dittert et al. 2012).

Excelentes coeficientes de correlação foram obtidos ( $R^2 > 0,98$ ).

A energia de ativação do sistema foi determinada com base na equação de Arrhenius, através do coeficiente angular da reta dado pelo gráfico de  $\ln K$  versus  $1/T$ . A Figura 33, apresenta um valor de coeficiente de correlação de 0,922.

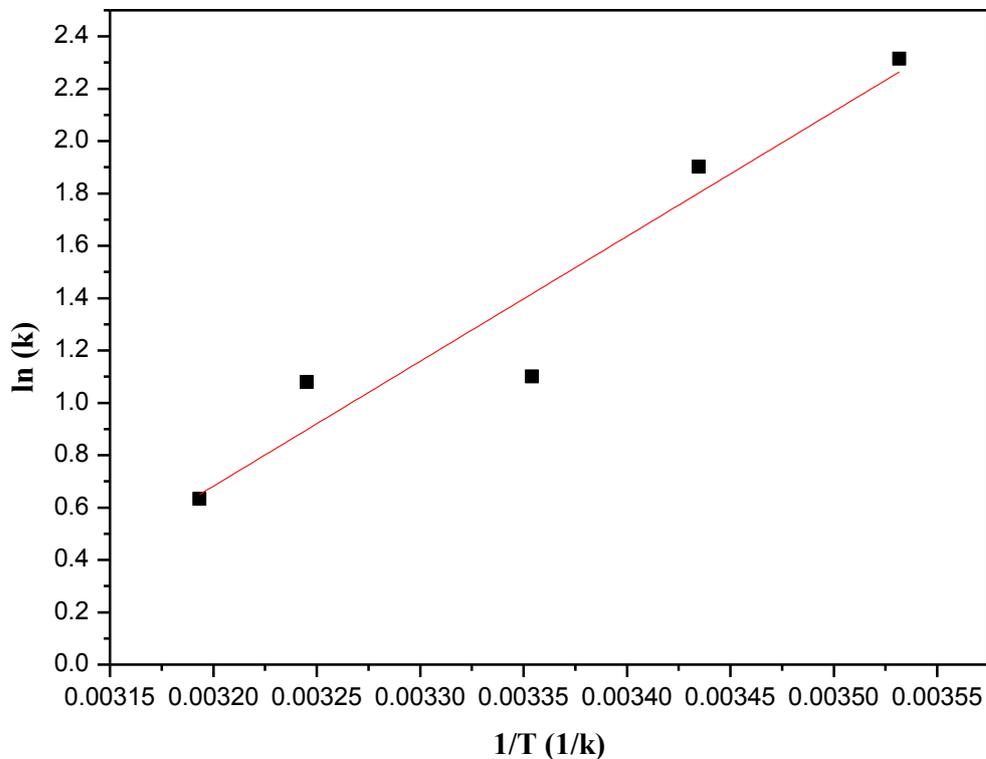
Tabela 8. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem. Concentração de biomassa de 4 g L<sup>-1</sup> e pH 3,0.

Temperatura (K)	C <sub>0</sub> Cr(VI) (mg L <sup>-1</sup> )	k (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
283,15	5,10	0,0988	0,988
291,15	4,98	0,1492	0,991
298,15	5,09	0,3325	0,996
308,15	5,07	0,3400	0,982
313,15	5,28	0,5311	0,994

Fonte: Autor (2018).

A energia de ativação obtida para o sistema de remoção de Cr (VI) pela cortiça natural foi de 39,7 kJ mol<sup>-1</sup>. Este valor é da mesma ordem de magnitude da energia de ativação de uma quimissorção. Este resultado indica que a remoção de Cr (VI) pela cortiça é endotérmica e as forças envolvidas são fortes, caracterizando uma adsorção química.

Figura 33. Determinação energia de ativação por ln K vs. 1/T para a redução de Cr (VI).



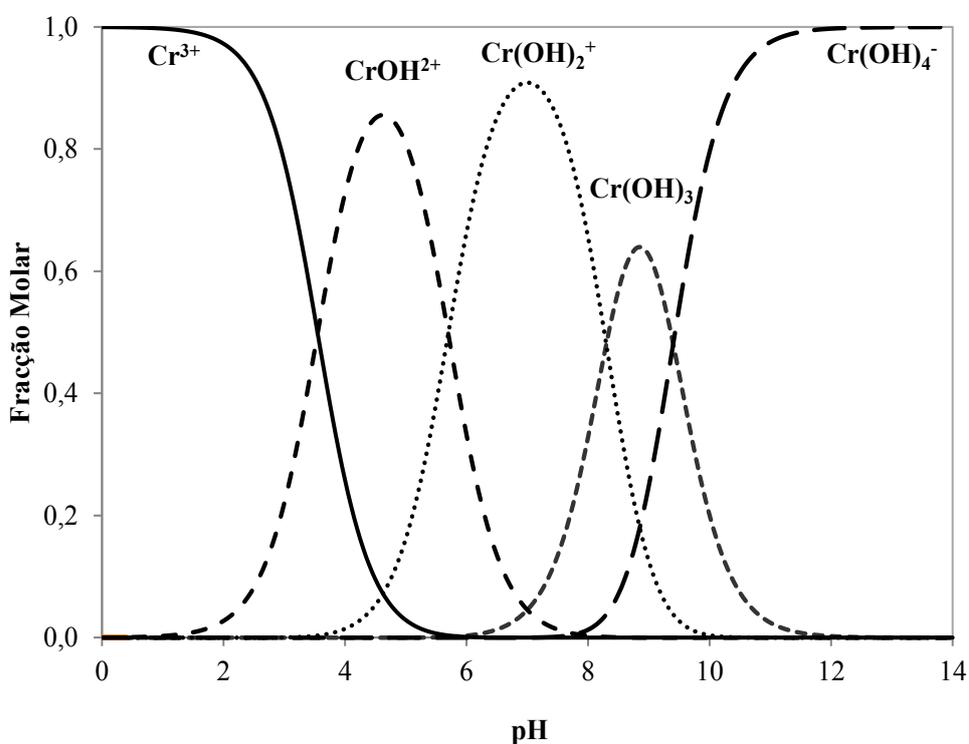
Fonte: Autor (2018).

### 7.2.5 Remoção do cromo trivalente

De acordo com o pH pode ocorrer diferentes espécies do metal em solução, com diferentes afinidades pelos centros ativos, no qual afeta a capacidade de biossorção. Com um aumento no pH do meio, há uma diminuição na solubilidade dos íons metálicos, a qual impõe limitações na escolha da faixa de pH para o estudo da biossorção. Altos valores de pH levam à precipitação dos íons metálicos e por isso devem ser evitados.

A Figura 34 mostra o diagrama da fração molar das espécies de cromo em função do pH do meio. As formas desprotonadas (hidroxi complexos) como  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$  e  $\text{Cr(OH)}_3$  são as formas dominantes no meio aquoso dentro dos pH 4-10.  $\text{Cr(OH)}_3$  exibe um comportamento anfótero e em pH elevado é prontamente transformado em um complexo solúvel,  $\text{Cr(OH)}_4^-$ . Na faixa do pH estudado, 1-4, no presente trabalho,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{CrOH}^{2+}$  são as espécies majoritárias.

Figura 34. Diagrama da fração molar das espécies de Cr (III) de acordo com o pH do meio.



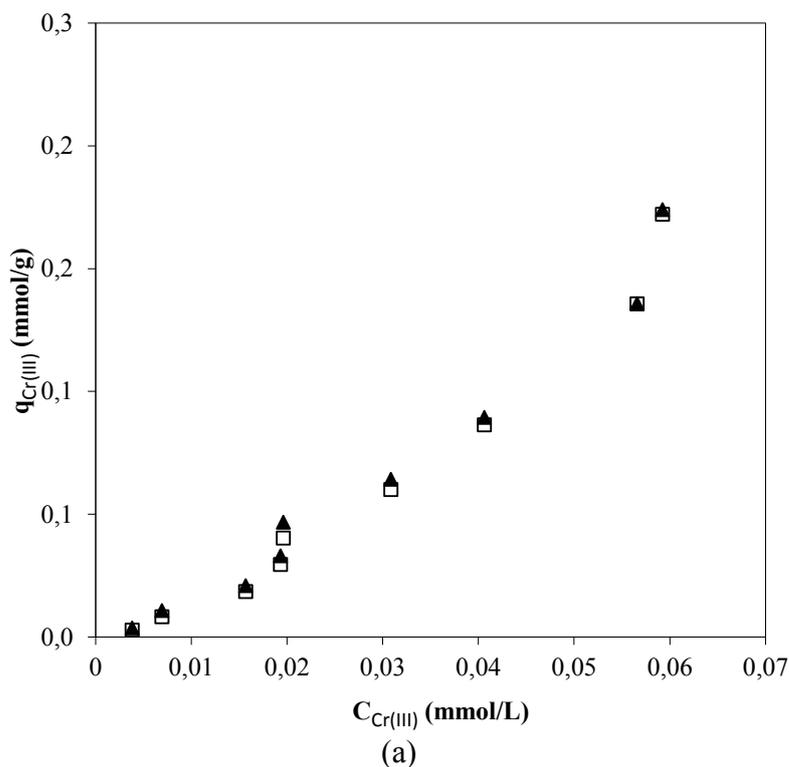
Fonte: Autor (2018).

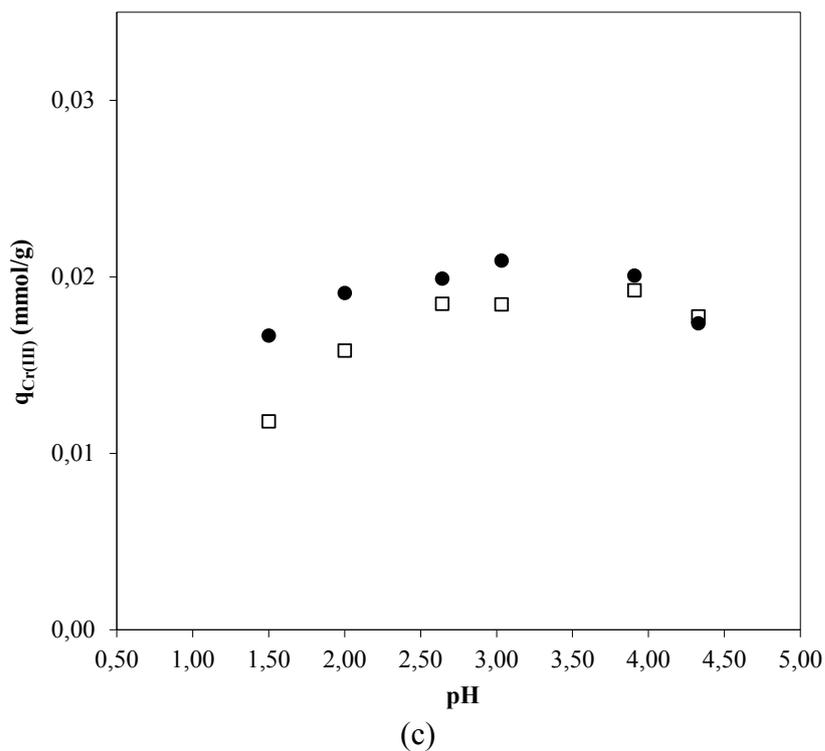
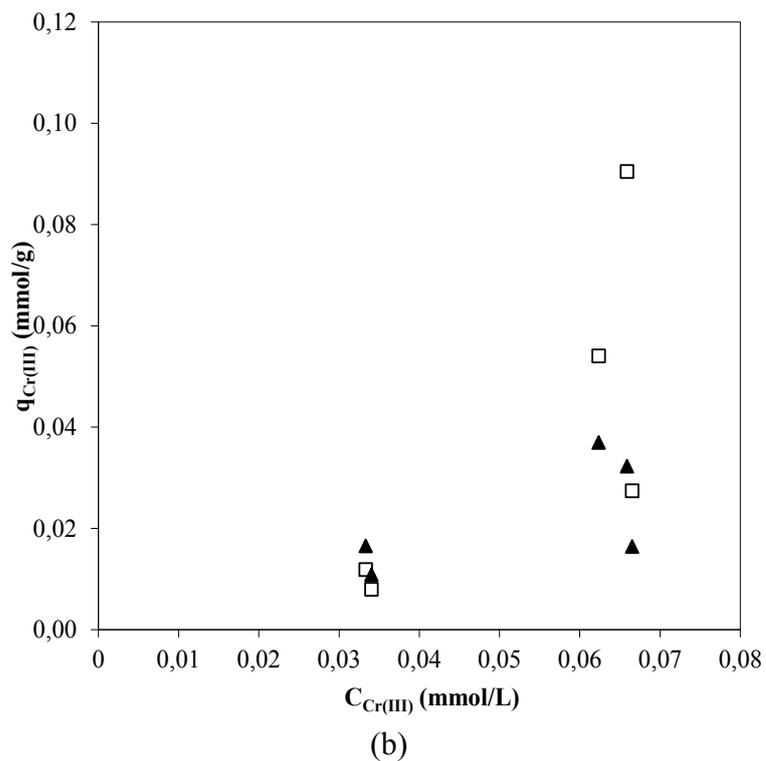
As Figuras 35 (a), (b) e (c) apresentam os resultados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio de biossorção, nas quais são representadas a massa de Cr (III) removida por unidade de massa de biossorvente, em função de diferentes concentrações de equilíbrio de Cr

(III), diferentes concentrações de biomassa e diferentes valores iniciais de pH, respectivamente. Analisando a Figura 35 (a) verifica-se que a quantidade de Cr (III) adsorvido aumenta com o aumento da concentração inicial de Cr (III) em solução, até se atingir a capacidade máxima de biossorção. Este valor é atingido quando todos os centros ativos presentes na superfície do biossorvente se encontram ocupados. Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados ao modelo descrito no item 7.1.6.1 e os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 10.

O balanço de massa para o cromo total é bem previsto, assim como a concentração de cromo trivalente na fase sólida e líquida. Na Figura 35 (b) é possível verificar que o comportamento da adsorção de Cr (III) em função da concentração de biomassa se aproxima dos valores experimentais. Ocorrem desvios para concentrações de biomassa menores.

Figura 35. Equilíbrio de cromo trivalente a) Concentração de cromo; b) Concentração de biomassa; c) pH da solução. (□) modelo; (▲) experimental.





Fonte: Autor (2018).

De acordo com a Figura 35 pode-se observar que o modelo de equilíbrio é capaz de ajustar bem os dados experimentais obtidos especialmente para diferentes concentrações de

equilíbrio de Cr (III) e diferentes valores iniciais de pH. Park *et al.* (2005b) obteve o mesmo comportamento.

Analisando a Figura 35 (c) verifica-se que inicialmente a quantidade de Cr (III) adsorvido aumenta com o aumento do pH da solução, obtendo-se um ponto máximo, em seguida ocorre a diminuição do Cr (III) adsorvido, isso se deve a limitação pela reação de redução de Cr (VI), formando assim o efeito de uma parábola.

Visto que a cortiça não possui capacidade de adsorção de Cr (III) sem que ocorra a oxidação da biomassa, todos os resultados para equilíbrio foram realizados com a concentração inicial de Cr (VI), onde é reduzido a Cr (III), e assim é possível obter a capacidade de adsorção de Cr (III) e conseqüentemente os dados de equilíbrio.

A partir do modelo cinético, foi possível determinar a capacidade máxima de bioadsorção, bem como os demais parâmetros cinéticos, os quais são apresentados na Tabela 11.

A cortiça atua como doadores de elétrons na redução do Cr (VI) ao seu estado trivalente e como ligante de espécies de Cr (III) em soluções aquosas. A concentração de compostos orgânicos por unidade de cortiça capaz de reduzir o Cr (VI) foi de 4,20 mmol g<sup>-1</sup>, isto é, 1 g de biomassa foi capaz de reduzir 4,20 mmol de Cr (VI).

Tabela 9. Parâmetros estimados a partir do modelo de equilíbrio para Cr (III) obtido no processo de redução de Cr (VI).

<b>[B]<sub>T</sub> (meq g<sup>-1</sup>)</b>	<b>pK<sub>M(Cr3+)</sub></b>	<b>pK<sub>H</sub></b>	<b>COC (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>FO</b>
17,88	5,00	1,78	4,20	0,9993	0,0039

A Tabela 12 apresenta as capacidades de redução para diferentes biomateriais já testados, mostrando que a cortiça é um material interessante para esses tipos de aplicações.

Tabela 10. Capacidade de diferentes materiais na redução de Cr (VI).

<b>Material</b>	<b>Capacidade (mmol g<sup>-1</sup>)</b>
Cortiça	4,20
Alga Laminaria digitata	2,10
Alga Sargassum	1,62
Alga Ecklonia	4,49
Casca de banana	4,89
Resíduo de fermentação	0,24
Pinha	1,11
Bagaço de cana de açúcar	0,25

Fonte: Adaptado Ditter (2013).

### 7.3 REDUÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM SISTEMA CONTÍNUO

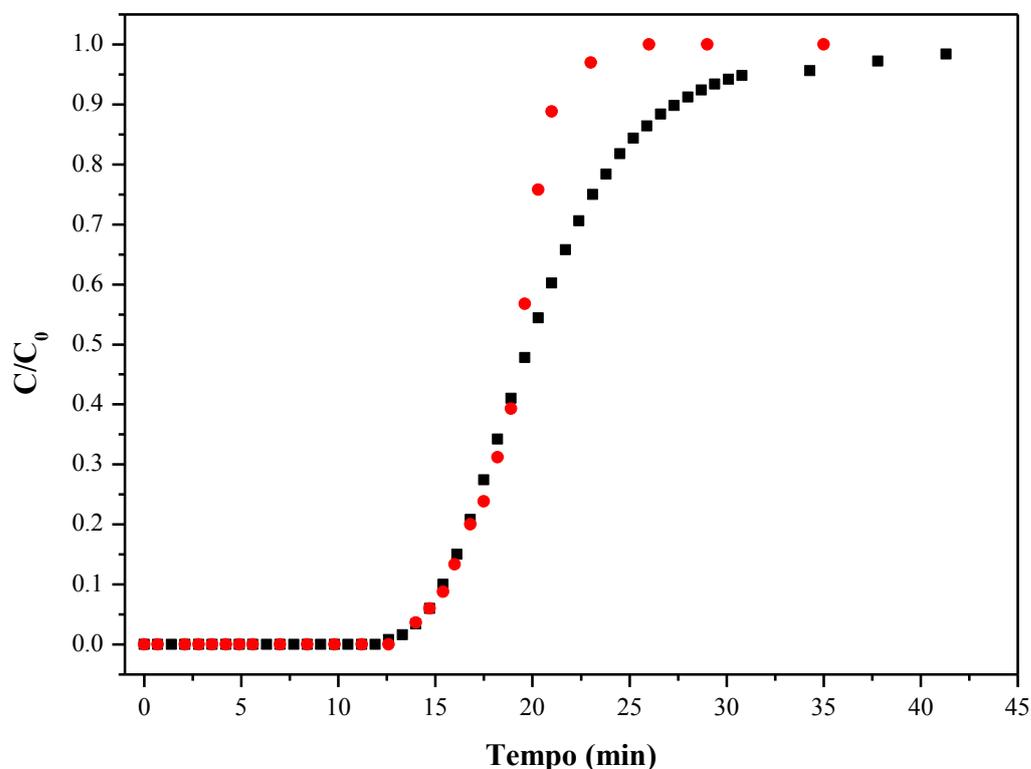
No estudo da remoção de cromo (VI) em regime contínuo foi utilizada uma coluna de leito fixo, com concentração de alimentação de Cr (VI) de 10 mg L<sup>-1</sup> e um pH de 3,0. Foram introduzidas na coluna, com altura de 28 cm, 105 g de cortiça. O material foi devidamente compactado na coluna de forma a permitir a transferência de massa da solução para o biossorvente.

Para verificação do empacotamento da coluna, foi determinado o tempo de residência conforme mostra a Figura 36. Para isso utilizaram-se dois traçadores, nitrato e corante.

Como a cortiça possui grânulos esféricos de 1,0 mm, o enchimento da coluna é perfeito. Para isso a coluna deve ser preenchida a seco, e após ser completada com a cortiça, deve-se alimentar com uma vazão extremamente baixa, a fim de que não se formem caminhos preferenciais e bolhas de ar.

Embora ambos os resultados sejam excelentes, muito próximo a condição ideal, o corante apresentou uma afinidade junto a cortiça.

Figura 36. Verificação do tempo de residência por diferentes traçadores. Vazão de  $10 \text{ mL min}^{-1}$   
 (■) Corante; (●) Nitrato.

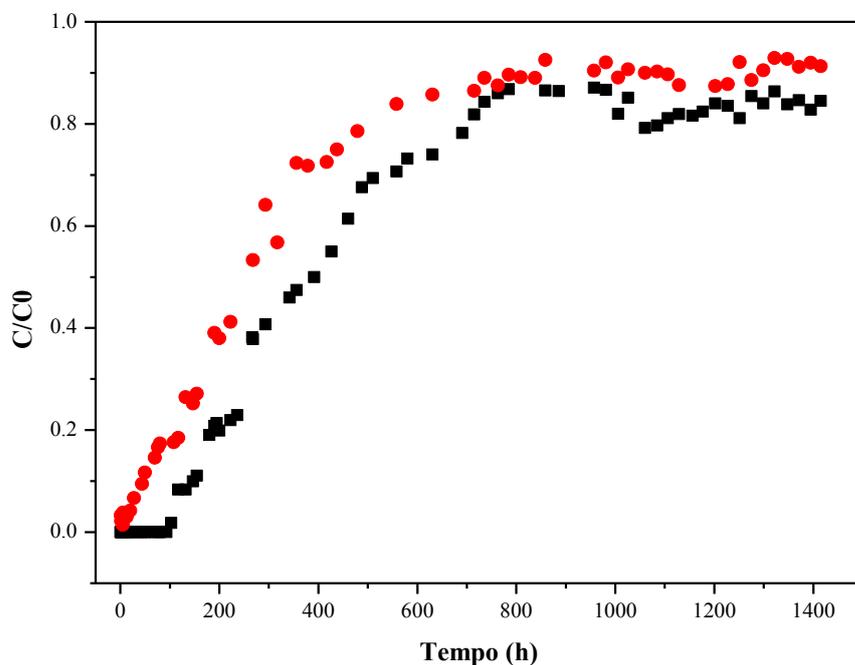


Fonte: Autor (2018).

Estudou-se o efeito da vazão no processo de bioadsorção do cromo, mantendo constante a concentração de cromo (VI) e o pH da solução de alimentação. Para isso realizou-se o primeiro ciclo de redução de Cr (VI) na vazão de  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , em seguida foi realizada a dessorção com uma solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e na sequência o segundo ciclo de redução com uma vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

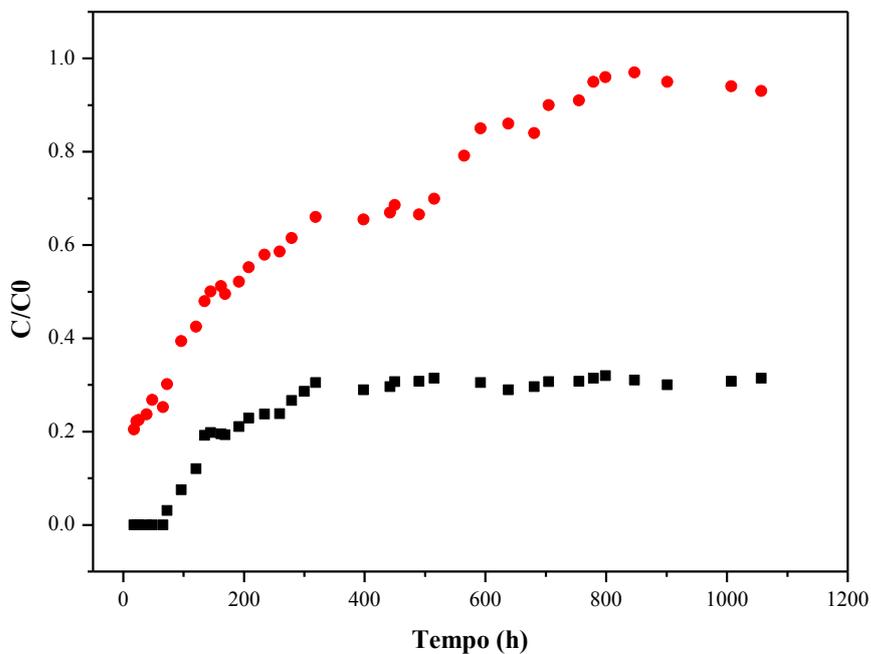
Nas Figuras 37 e 38 é possível verificar o efeito da vazão de alimentação,  $10$  e  $5 \text{ mL min}^{-1}$  na redução de Cr (VI) e remoção do Cr Total, respectivamente. Observa-se que, para uma vazão mais elevada uma menor redução de Cr (VI) foi obtida, estando a maior parte do cromo total presente em solução na sua forma hexavalente (Figura 36). Isto se deve ao fato de, nas vazões mais elevadas, não haver tempo de residência suficiente para que o processo de redução ocorra.

Figura 37. Comportamento das espécies de cromo na coluna de leito fixo. (■) Cr (VI); (●) Cr Total. Vazão 10 mL min<sup>-1</sup>.



Fonte: Autor (2018).

Figura 38. Comportamento das espécies de cromo na coluna de leito fixo após 2º ciclo. (■) Cr (VI); (●) Cr Total. Vazão 5 mL min<sup>-1</sup>.

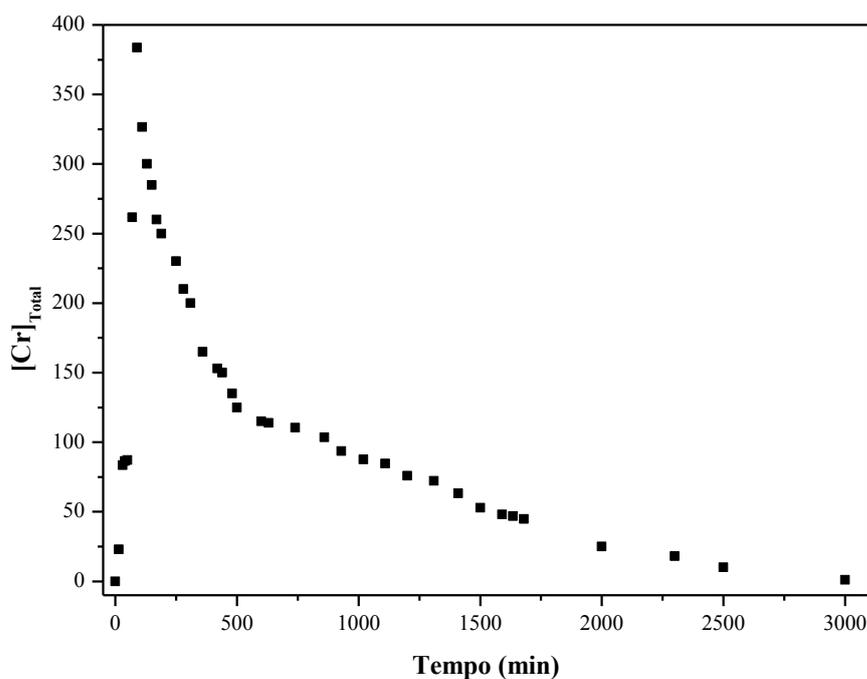


Fonte: Autor (2018).

O pH na saída da coluna manteve-se constante, em 3,0, com pequenas variações  $\pm 0,2$ . Após a dessorção foi utilizada uma vazão menor ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ) para obter o segundo ciclo de redução, foi possível verificar uma melhora na redução de Cr (VI), como pode-se observado de acordo com o comportamento das espécies químicas Cr (VI) e Cr Total (Figura 38). A remoção de Cr Total acaba sendo prejudicada pelo fato do sistema ser fechado (todo efluente foi reutilizado) e somente ser corrigido a concentração de Cr (VI).

O comportamento do processo de dessorção de Cr Total obtido foi conforme descrito na literatura. De acordo com a Figura 39, o processo é lento, o cromo fica fixado junto ao adsorvente (quimissorção) e sua dessorção acaba gerando uma cauda que se estende por um tempo.

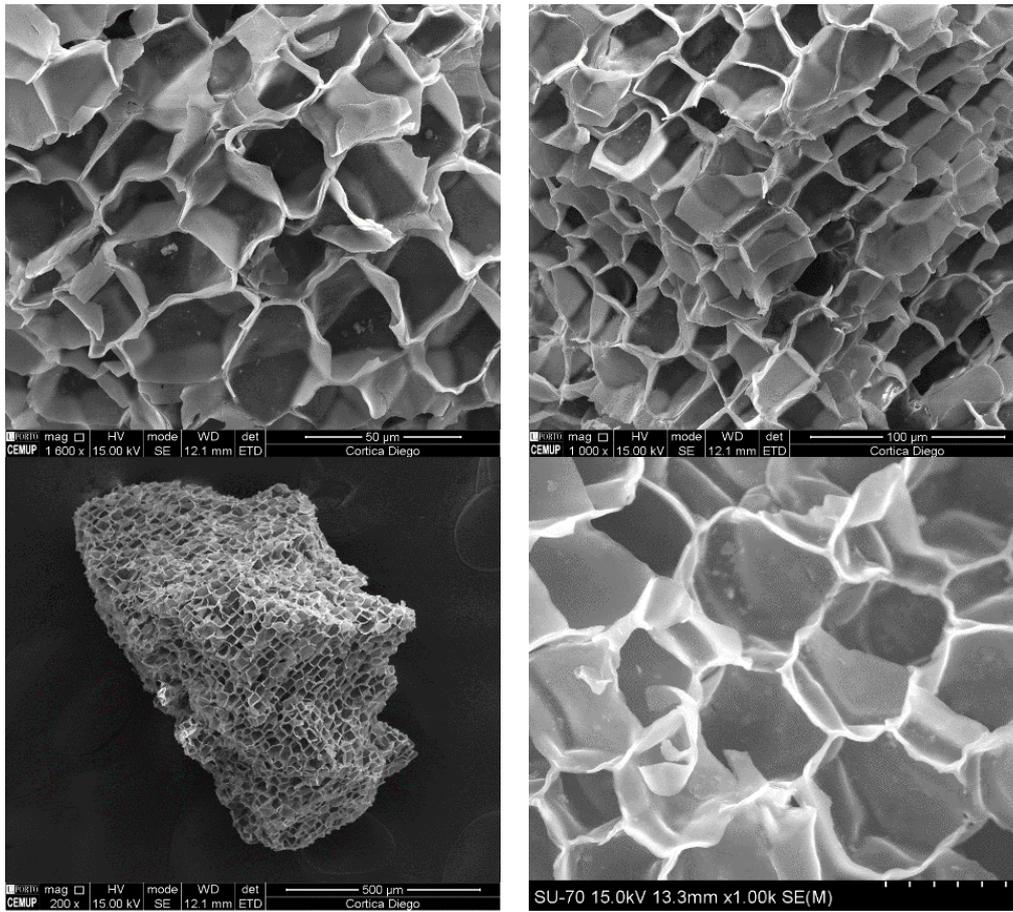
Figura 39. Dessorção da coluna de leito fixo.



Fonte: Autor (2018).

Com relação as características da cortiça após a adsorção, observou-se o escurecimento do material, indicando a oxidação e a impregnação de Cr Total junto a superfície, mas não ocorreram alterações significativas na estrutura de favo, como demonstra a Figura 40.

Figura 40. Micrografias MEV de células de cortiça após reação com cromo hexavalente.



Fonte: Autor (2018).

## 8 CONCLUSÃO - REDUÇÃO/REMOÇÃO DE CROMO

A cortiça natural foi considerada um doador de elétrons eficaz para a redução de cromo hexavalente para a forma trivalente, e subsequente sequestro de cromo trivalente a partir de soluções aquosas.

A capacidade máxima de redução de Cr (VI) obtida pela cortiça natural foi de 4,2 mmol<sub>Cr (VI)</sub> g<sup>-1</sup>. Somente após a oxidação da biomassa durante a redução de Cr (VI) que ocorreu o sequestro de cromo trivalente, resultando em uma capacidade de adsorção de 2,8 mmol<sub>Cr (III)</sub> g<sup>-1</sup>.

Os efeitos de temperatura, pH, concentração inicial de metal e concentração da biomassa no processo de redução foram avaliados e os dados foram relativamente bem ajustados segundo um modelo cinético.

Foi verificado que a concentração da biomassa, temperatura e o pH são fatores que exercem bastante influência na redução do Cr (VI); quanto maior a concentração de biomassa e maior temperatura, maior foi a taxa de remoção, enquanto que para menores valores de pH, maior foi a taxa de remoção obtida, devido ao favorecimento da reação de redução em meio ácido.

Por outro lado, a concentração inicial do Cr (VI) não apresentou influência significativa na taxa de remoção para baixas concentrações.

A temperatura, a concentração inicial de Cr (VI) e a concentração da biomassa não influenciam na capacidade de adsorção do Cr total, mas esta foi altamente dependente do pH do meio, pois em maiores pH a adsorção de Cr (III) é favorecida.

A redução de cromo hexavalente foi realizada em modo contínuo usando uma coluna de leito fixo com a cortiça natural, e verificou-se que a vazão exerce influência no processo. Mais estudos devem ser realizados para verificar a viabilidade deste material em leito fixo.

## 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Avaliar a recuperação de diferentes óleos em diferentes pressões de compressão, massa de cortiça, tempo de compressão e número de compressões.
- Obter alternativas para manter a quantidade de óleo retido na célula de cortiça ao longo dos ciclos, a qual diminui principalmente devido à perda de massa da cortiça.
- Realizar análises da cortiça após os processos de redução e remoção do cromo em uma faixa de pH, a fim de verificar a forma que predominantemente está ligada ao sólido.
- Verificar a estrutura da cortiça após o ensaio de redução do cromo.
- Realizar a parte numérica para coluna de leito fixo.
- Realizar ensaios referentes à interferência da concentração de Cr (III) no processo de redução do Cr (VI).
- Realizar ensaios de redução e remoção do cromo em leito fixo com diferentes vazões.
- Realizar um estudo da remoção de diferentes metais individuais e em sistemas multicomponentes.
- Verificar diferentes tratamentos na superfície da cortiça, visando sua reutilização por vários ciclos consecutivos.

## 10 REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M.; RAHMAH, A. U.; MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 683-691, 2010. ISSN 0304-3894.

AKSU, Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. **Process biochemistry**, v. 38, n. 1, p. 89-99, 2002. ISSN 1359-5113.

AL-ATTAR, A. M. Antioxidant effect of vitamin E treatment on some heavy metals-induced renal and testicular injuries in male mice. **Saudi journal of biological sciences**, v. 18, n. 1, p. 63-72, 2011. ISSN 1319-562X.

ALLURI, H. K. et al. Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 25, 2007. ISSN 1684-5315.

BARAKAT, M. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian journal of chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011. ISSN 1878-5352.

BARBERIS, A.; DETTORI, S.; FILIGHEDDU, M. R. Management problems in Mediterranean cork oak forests: post-fire recovery. **Journal of arid Environments**, v. 54, n. 3, p. 565-569, 2003. ISSN 0140-1963.

BENTO, M. et al. Fragmentation of suberin and composition of aliphatic monomers released by methanolysis of cork from *Quercus suber* L., analysed by GC-MS, SEC and MALDI-MS. **Holzforschung**, v. 55, n. 5, p. 487-493, 2001. ISSN 0018-3830.

BRANDWEIN, D. I.; BROOKMAN, G. T. Regulation of heavy metals in the chemical industry. An instructive guide through the ever proliferating labyrinth of Federal and State regulations regarding heavy- metals pollution. **Environmental Progress**, v. 1, n. 1, p. 1-8, 1982. ISSN 0278-4491.

BRASIL, C. Resolução. 357, de 17 de março de 2005. **Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA**, v. 357, 2005.

CANTAGALLO, C.; MILANELLI, J. C. C.; DIAS-BRITO, D. Limpeza de ambientes costeiros brasileiros contaminados por petróleo: uma revisão. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 2, n. 1, p. 1-12, 2007.

CARROTT, P.; CARROTT, M. R.; LIMA, R. Preparation of activated carbon" membranes" by physical and chemical activation of cork. **Carbon**, v. 3, n. 37, p. 515-517, 1999. ISSN 0008-6223.

CENCIG, M. O.; PEREIRA, N. M.; CAMPOS JR, J. J. F. Comportamento e Remoção de Derrames de Petróleo no Mar. 2000.

CHANEY, R. L.; BROWN, J. C.; TIFFIN, L. O. Obligatory reduction of ferric chelates in iron uptake by soybeans. **Plant Physiology**, v. 50, n. 2, p. 208-213, 1972. ISSN 0032-0889.

CLARISSE, M.; AMORIM, M.; LUCAS, E. Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados. **Revista de Química Industrial**, v. 67, n. 715, p. 16-24, 1999.

CONDE, E., et al., Low molecular weight polyphenols in cork of *Quercus suber*. **Journal of agricultural and food chemistry**, 1997. 45(7): p. 2695-2700.

CONDE, E. et al. Chemical characterization of reproduction cork from Spanish *Quercus suber*. **Journal of wood chemistry and technology**, v. 18, n. 4, p. 447-469, 1998. ISSN 0277-3813.

COONEY, D. Adsorption design for wastewater treatment, CRC Pres. **INC., Boca Raton (Florida), USA**, 1999.

CRIST, R. H. et al. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 10, p. 1212-1217, 1981. ISSN 0013-936X.

CUMBRE, F.; LOPES, F.; PEREIRA, H. The effect of water boiling on annual ring width and porosity of cork. **Wood and fiber science**, v. 32, n. 1, p. 125-133, 2000. ISSN 0735-6161.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water research**, v. 37, n. 18, p. 4311-4330, 2003. ISSN 0043-1354.

DE AGUIAR, M.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002. ISSN 0100-4042.

DE LEÃO CRAIG, A. P. et al. Técnicas de limpeza de vazamentos de petróleo em alto mar. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT**, v. 1, n. 1, p. 75-86, 2012. ISSN 2316-3135.

DE OLIVEIRA, L. D. et al. EFLUENTES LÍQUIDOS DE REFINARIA DE PÉTROLEO: ORIGEM, CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO.

DITTERT, I. M. et al. Adding value to marine macro-algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. **Chemical engineering journal**, v. 193, p. 348-357, 2012. ISSN 1385-8947.

DITTERT, I. M. et al. Turning *Laminaria digitata* seaweed into a resource for sustainable and ecological removal of trivalent chromium ions from aqueous solutions. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 15, n. 6, p. 955-965, 2013. ISSN 1618-954X.

DO, T. T. et al. Effect of electrostatic interaction between fluoxetine and lipid membranes on the partitioning of fluoxetine investigated using second derivative spectrophotometry and FTIR. **Chemistry and physics of lipids**, v. 207, p. 10-23, 2017. ISSN 0009-3084.

DUARTE, A. P.; BORDADO, J. C. Cork—a renewable raw material: forecast of industrial potential and development priorities. **Frontiers in Materials**, v. 2, p. 2, 2015. ISSN 2296-8016.

EISLER, R. **Copper hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review**. GEOLOGICAL SURVEY WASHINGTON DC. 1998

EL-DIN, G. A. et al. Study on the use of banana peels for oil spill removal. **Alexandria engineering journal**, v. 57, n. 3, p. 2061-2068, 2018. ISSN 1110-0168.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. **Rio de Janeiro: LTC**, v. 226, 2012.

FERNANDES, E. M. et al. Cork based composites using polyolefin's as matrix: morphology and mechanical performance. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 16, p. 2310-2318, 2010. ISSN 0266-3538.

FIALHO, C.; LOPES, F.; PEREIRA, H. The effect of cork removal on the radial growth and phenology of young cork oak trees. **Forest Ecology and Management**, v. 141, n. 3, p. 251-258, 2001. ISSN 0378-1127.

FORTE, E. J. et al. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho-Rondônia. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1539, 2007. ISSN 0100-4042.

FOUREST, E.; ROUX, J.-C. Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanisms and influence of pH. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 37, n. 3, p. 399-403, 1992. ISSN 0175-7598.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011. ISSN 0301-4797.

GADD, M. Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. **Biohydrometallurgy**, 1988.

GARNHAM, G.; WASE, J.; FORSTER, C. The use of algae as metal biosorbents. **Biosorbents for metal ions**, p. 11-37, 1997.

GIL, L (1998) **Cortiça a Produção, Tecnologia e Aplicação** . Ed INETI, Lisbon

GIL, L (2007) **Manual Técnico: Cortiça como Material de Construção**. Ed. APCOR, Stª Mª Lamas.

GIL, L (2005) **Cortiça**, in **Materiais de Construção: Guia de Utilização**. Ed. Loja da Imagem, Lisboa, p 96–127

GIL, L (2005) **Rev. Indústria & Ambiente**, n. 38, p 10–11

GLOBAL, B. P. BP statistical review of world energy June 2017. **Relatório. Disponível em: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>**, 2018.

GOMES, C. M. C. P. S.; FERNANDES, A. C. The surface tension of cork from contact angle measurements. **Journal of colloid and interface science**, v. 156, n. 1, p. 195-201, 1993. ISSN 0021-9797.

GU, J. et al. Facile removal of oils from water surfaces through highly hydrophobic and magnetic polymer nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 492-499, 2014. ISSN 0169-4332.

GUEDES, A.M., et al., Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. **Water research**, 2003. 37(13): p. 3061-3069.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. Iron and free radical reactions: two aspects of antioxidant protection. **Trends in biochemical sciences**, v. 11, n. 9, p. 372-375, 1986. ISSN 0968-0004.

HANZLIK, J. et al. Multi-component adsorption of Ag (I), Cd (II) and Cu (II) by natural carbonaceous materials. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2178-2184, 2004. ISSN 0043-1354.

IBRAHIM, W. M. Biosorption of heavy metal ions from aqueous solution by red macroalgae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1827-1835, 2011. ISSN 0304-3894.

IMLAY, J. A.; CHIN, S. M.; LINN, S. Toxic DNA damage by hydrogen peroxide through the Fenton reaction in vivo and in vitro. **Science**, v. 240, n. 4852, p. 640-642, 1988. ISSN 0036-8075.

INSTITUTE, A. P. **Recommended practice for planning, designing, and constructing fixed offshore platforms**. American Petroleum Institute, 1989.

JOHNSON, T. A. et al. Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review. 2008. ISSN 0022-4456.

JOVÉ, P.; OLIVELLA, À.; CANO, L. Study of the variability in chemical composition of bark layers of *Quercus suber* L. from different production areas. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1806-1815, 2011. ISSN 1930-2126.

KIM, S. D.; PARK, K. S.; GU, M. B. Toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*: influence of reduction reaction by ferrous iron. **Journal of hazardous materials**, v. 93, n. 2, p. 155-164, 2002. ISSN 0304-3894.

KIMBROUGH, D. E. et al. A critical assessment of chromium in the environment. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 29, n. 1, p. 1-46, 1999. ISSN 1064-3389.

KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental pollution**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000. ISSN 0269-7491.

KURNIAWAN, T. A. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical engineering journal**, v. 118, n. 1-2, p. 83-98, 2006. ISSN 1385-8947.

LEAD, W. I. Environmental health criteria 165. **International Programme on Chemical Safety. Geneva: World Health Organization**, 1995.

LEQUIN, S. et al. Adsorption equilibria of water vapor on cork. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 6, p. 3438-3445, 2010. ISSN 0021-8561.

LIN, C.; HUANG, C.-L.; SHERN, C.-C. Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n. 10, p. 1162-1166, 2008. ISSN 0921-3449.

LOPES, M. H. et al. Variability of cork from Portuguese *Quercus suber* studied by solid- state <sup>13</sup>C- NMR and FTIR spectroscopies. **Biopolymers: Original Research on Biomolecules**, v. 62, n. 5, p. 268-277, 2001. ISSN 0006-3525.

LÓPEZ-GARCÍA, M. et al. Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr (VI) by protonated banana skin. **Bioresource technology**, v. 139, p. 181-189, 2013. ISSN 0960-8524.

LÓPEZ-GARCÍA, M. et al. Cr (VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1370-1376, 2012. ISSN 1226-086X.

MANOHAR, N. et al. A unique application of the second order derivative of FTIR-ATR spectra for compositional analyses of natural rubber and polychloroprene rubber and their blends. **Polymer Testing**, v. 62, p. 447-453, 2017. ISSN 0142-9418.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Interciência, 2005. ISBN 8571931232.

MINHALMA, M.; PINHO, M. N. Tannic-membrane interactions on ultrafiltration of cork processing wastewaters. **Separation and Purification Technology**, 2001. 22: p. 479-488.

MIRBAGHERI, S. A.; HOSSEINI, S. N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. **Desalination**, v. 171, n. 1, p. 85-93, 2005. ISSN 0011-9164.

MOON, C. et al. Thermochemical and combustion behaviors of coals of different ranks and their blends for pulverized-coal combustion. **Applied Thermal Engineering**, v. 54, n. 1, p. 111-119, 2013. ISSN 1359-4311.

NEFF, J. M. **Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water**. Elsevier, 2002. ISBN 0080527841.

NETO, C. P. et al. <sup>13</sup>C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid state nuclear magnetic resonance**, v. 4, n. 3, p. 143-151, 1995. ISSN 0926-2040.

OLIVEIRA, F. R. et al. Functionalization of natural cork composite with microcapsules after plasma treatment. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 2014. ISSN 1687-8434.

OLIVEIRA, L. H. D. Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados. 2015.

OLIVEIRA, M. A. ; OLIVEIRA, L. (2000) **The Cork**. Ed. Corticeira Amorim, Rio de Mouro

PALADINO, E. E. Modelagem matemática e simulação numérica de trajetórias de derrames de petróleo no mar. 2000.

PARK, D. et al. Advanced kinetic model of the Cr (VI) removal by biomaterials at various pHs and temperatures. **Bioresource technology**, v. 99, n. 5, p. 1141-1147, 2008. ISSN 0960-8524.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. Reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 18, p. 4860-4864, 2004. ISSN 0013-936X.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. **Chemosphere**, v. 60, n. 10, p. 1356-1364, 2005a. ISSN 0045-6535.

PARK, D.; YUN, Y.-S.; PARK, J. M. Use of dead fungal biomass for the detoxification of hexavalent chromium: screening and kinetics. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 2559-2565, 2005b. ISSN 1359-5113.

PEREIRA, H. Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. **Wood science and technology**, v. 22, n. 3, p. 211-218, 1988. ISSN 0043-7719.

PERES, J.A.; HEREDIA, J. B.; DOMINGUEZ, J. R. Integrated Fenton's reagent—coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. **Journal of hazardous materials**, 2004. 107(3): p. 115-121.

PINTOR, A. M. et al. Oil desorption and recovery from cork sorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2917-2923, 2015. ISSN 2213-3437.

PINTOR, A. M. A. et al. Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. **Water Research**, v. 46, n. 10, p. 3152-3166, 2012/06/15/ 2012. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412002229> >.

PORTO, P. S. et al. Mineral oil recovery from cork granules by a mechanical compression method: Compression cycles analysis. **Journal of cleaner production**, v. 147, p. 442-450, 2017. ISSN 0959-6526.

PRADES, C. et al. Methodology for cork plank characterization (*Quercus suber* L.) by near-infrared spectroscopy and image analysis. **Measurement Science and Technology**, v. 21, n. 6, p. 065602, 2010. ISSN 0957-0233.

RAGLE, L. E. et al. Discovery and synthetic optimization of a novel scaffold for hydrophobic tunnel-targeted autotaxin inhibition. **Bioorganic & medicinal chemistry**, v. 24, n. 19, p. 4660-4674, 2016. ISSN 0968-0896.

RAMALHO, R. S. Introduction to wastewater treatment processes. 1983.

RANGABHASHIYAM, S.; SELVARAJU, N. Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and ZnCl<sub>2</sub> activated *Sterculia guttata* shell. **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, p. 39-49, 2015. ISSN 0167-7322.

ROSA, M. E.; FORTES, M. Temperature-induced alterations of the structure and mechanical properties of cork. **Materials science and engineering**, v. 100, p. 69-78, 1988. ISSN 0025-5416.

SAĞ, Y.; KUTSAL, T. Determination of the biosorption activation energies of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 8, p. 801-807, 2000. ISSN 1359-5113.

SANTANA, D. D. C. Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes. 2008.

ŞEN, A. et al. Study of thermochemical treatments of cork in the 150–400 C range using colour analysis and FTIR spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 38, p. 132-138, 2012. ISSN 0926-6690.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment international**, v. 31, n. 5, p. 739-753, 2005. ISSN 0160-4120.

SHOTYK, W.; KRACHLER, M.; CHEN, B. Anthropogenic impacts on the biogeochemistry and cycling of antimony. **Metal ions in biological systems**, v. 44, p. 171, 2005. ISSN 0161-5149.

SILVA, A. D. et al. Numerical study of n-pentane separation using adsorption column. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. SPE, p. 267-274, 2005. ISSN 1516-8913.

SILVA, S. et al. Cork: properties, capabilities and applications. **International Materials Reviews**, v. 50, n. 6, p. 345-365, 2005. ISSN 0950-6608.

SILVA, S. et al. Cork: properties, capabilities and applications. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 4, p. 256-256, 2008. ISSN 0950-6608.

SOUZA, F. B. D. Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção. 2009.

ŠTANDEKER, S.; NOVAK, Z.; KNEZ, Ž. Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. **Journal of hazardous materials**, v. 165, n. 1-3, p. 1114-1118, 2009. ISSN 0304-3894.

SZEWCZYK, S. B. O. Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar. Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (SEMENGO), 2006.

THOMAS, J. et al. ES; GOUVÊA, PCVM; CARVALHO, RS e BARRAGAN, RV Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro. **Interciência**, 2004.

TOBIN, J.; COOPER, D.; NEUFELD, R. Influence of anions on metal adsorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. **Biotechnology and bioengineering**, v. 30, n. 7, p. 882-886, 1987. ISSN 0006-3592.

VALIX, M.; KATYAL, S.; CHEUNG, W. Combustion of thermochemically torrefied sugar cane bagasse. **Bioresource technology**, v. 223, p. 202-209, 2017. ISSN 0960-8524.

VEIL, J. A. et al. **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane**. Argonne National Lab., IL (US). 2004

VERA-CANDIOTI, J.; SOLONESKI, S.; LARRAMENDY, M. L. Acute toxicity of chromium on *Cnesterodon decemmaculatus* (pisces: poeciliidae)(La toxicidad aguda del cromo en *Cnesterodon decemmaculatus* (pisces: poeciliidae)). **Theoria**, p. 81-88, 2011.

VILAR, V. J. P. Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extracção de agar. 2006.

VOLESKY, B. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. **Biosorption of heavy metals**, p. 7-43, 1990.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**. BV Sorbex, 2003. ISBN 0973298308.

WANG, D. et al. Adsorption of oils from pure liquid and oil–water emulsion on hydrophobic silica aerogels. **Separation and purification technology**, v. 99, p. 28-35, 2012. ISSN 1383-5866.

WANG, J.; GENG, G. Highly recyclable superhydrophobic sponge suitable for the selective sorption of high viscosity oil from water. **Marine pollution bulletin**, v. 97, n. 1-2, p. 118-124, 2015. ISSN 0025-326X.

WANG, Y. et al. Removal of organic solvents/oils using carbon aerogels derived from waste durian shell. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 351-358, 2017. ISSN 1876-1070.

WEBER, W. J.; BORCHARDT, J. A. **Physicochemical processes for water quality control**. Wiley-Interscience New York, 1972.

WU, D. et al. Oil sorbents with high sorption capacity, oil/water selectivity and reusability for oil spill cleanup. **Marine pollution bulletin**, v. 84, n. 1-2, p. 263-267, 2014. ISSN 0025-326X.

YANG, M. Oil in produced water analysis and monitoring in the North Sea. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2006, Society of Petroleum Engineers.

## APÊNDICE A

Dados e demais ensaios.

Tabela Anexo A1. Óleo, fornecedor, grau e API

Óleo	Fornecedor	Grau	Densidade
			API ( $\gamma$ API)
Petróleo Marlim	Petrobras, Brasil	Pesado	19,20
Petróleo Leve	Galp, Portugal	Médio	30,05
Óleo lubrificante	Galp, Portugal	Pesado	26,09
Diesel S-10	Petrobras, Brasil	Leve	36,38
Biodiesel B100	Olfar S/A, Brasil	Médio	29,14

Tabela Anexo A2. Propriedades físicas dos óleos

Óleo	Viscosidade ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ )	Massa específica ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
Óleo Lubrificante <sup>a</sup>	409	897	30
Petróleo Marlim <sup>a</sup>	353	933	30
Petróleo Leve <sup>a</sup>	12	869	30
Biodiesel B100 <sup>b</sup>	4.7	884	40
Diesel Comercial <sup>b</sup>	3.5	841	40

<sup>a</sup> Valores experimentais; <sup>b</sup> Geacai, Iulian and Nita

Figura Anexo A1. Remoção de Cr (VI) pela cortiça. Condições: Concentração inicial de 300 mg L<sup>-1</sup>; 1,0 g L<sup>-1</sup> de biomassa; pH 3,0. (■) Cr (VI); (●) Cr (III).

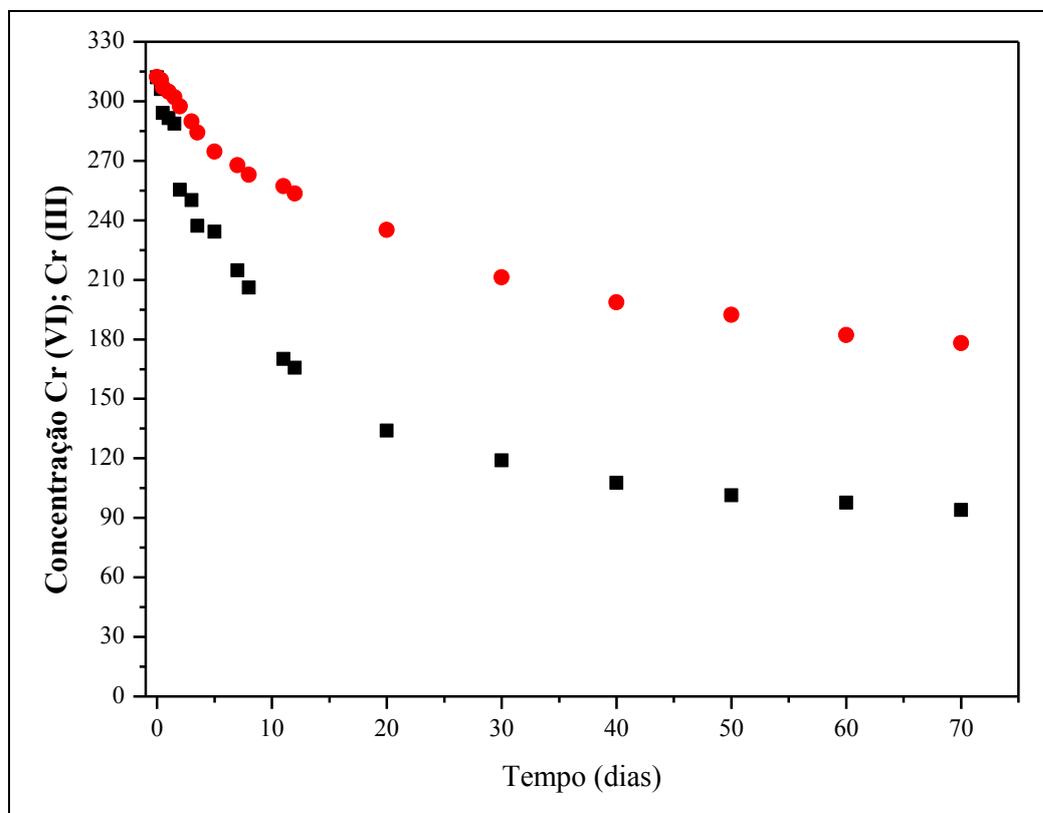


Figura Anexo A2. Remoção de Fe Total pela cortiça. Condições: Concentração inicial de 5 mg L<sup>-1</sup>; 4,0 g L<sup>-1</sup> de biomassa; pH 3,0. (■) Fe (II); (♦) Fe Total.

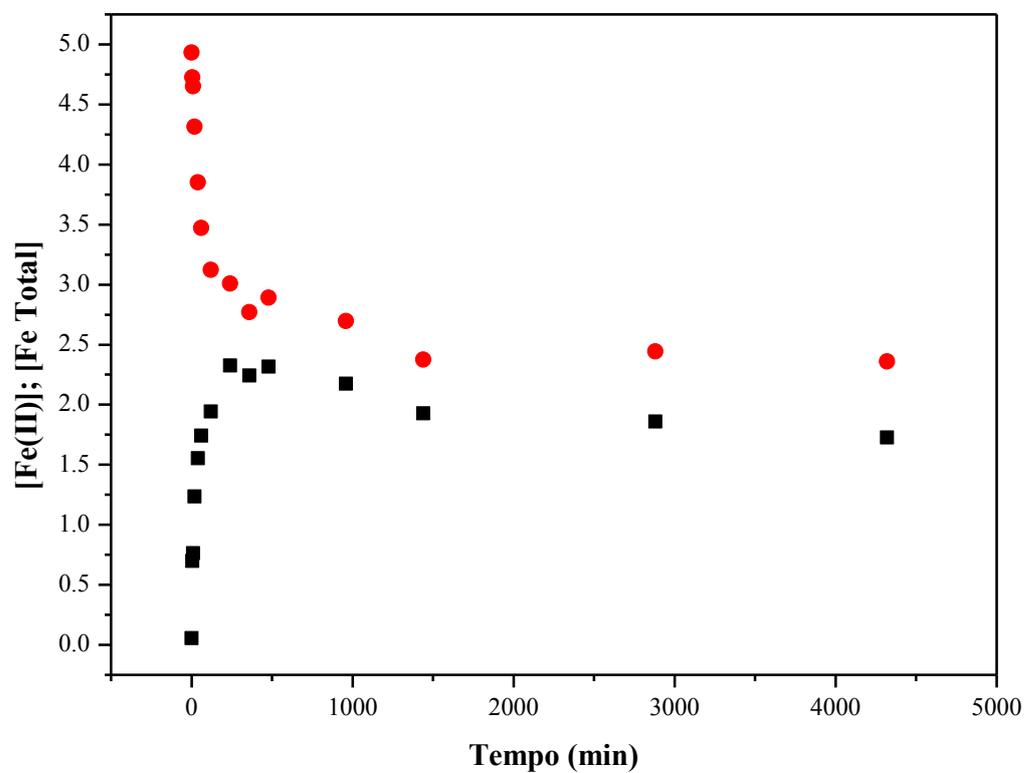


Figura Anexo A3. Curvas de calibração utilizando diferentes solventes. (■) PCE; (♦) S-316.

