

Tese de Doutorado

BIOSSORÇÃO UTILIZANDO ALGA MARINHA (*SARGASSUM* sp.) APLICADA EM MEIO ORGÂNICO

Albina da Silva Moreira

Natal, 2007

TESE DE DOUTORADO

BIOSSORÇÃO UTILIZANDO ALGA MARINHA (*SARGASSUM* sp.) APLICADA EM MEIO ORGÂNICO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte–UFRN, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Albina da Silva Moreira

**Natal/RN
2007**

MOREIRA, Albina da Silva – Bioissorção utilizando alga marinha (*Sargassum* sp.) aplicada em meio orgânico. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal/RN, Brasil.

Orientadora: **Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte.**

Co-Orientadora: **Profa. Dra. Gorete Ribeiro de Macedo.**

No presente trabalho escolheu-se o óleo lubrificante automotivo usado de uma frota de ônibus da cidade de Natal-RN-Brasil. Este óleo foi caracterizado, indicando que os metais contidos em maior concentração são Ferro (Fe) e Cobre (Cu). Para o processo de bioissorção utilizou-se a alga marinha feofíceia *Sargassum* sp para se estudar a influência da presença de metal isoladamente e com outros metais. Estudou-se ainda o efeito do tratamento de protonação na alga visando a eficiência de remoção de metais pesados. O estudo da solubilização mostrou-se interessante para a aplicação na remoção de metais pesados em óleos lubrificantes usados, já que a presença de mais de um metal pesado favorece a solubilidade de todos os metais presentes. Observou-se que, para os metais Fe e Cu, que estão presentes no óleo em maiores concentrações, a utilização do bioissorvente protonado foi mais eficiente. Para estudar a influência da velocidade de agitação, da temperatura, da quantidade de biomassa e da concentração inicial de biomassa na remoção de Fe e Cu presentes em óleos lubrificantes usados utilizou-se a alga marinha *Sargassum* sp. protonada. Foi realizado um planejamento experimental e um estudo cinético. A partir dos resultados obtidos observou-se que nas condições estudadas, à medida que a quantidade de biomassa aumenta, é menor a capacidade de adsorção do Fe e do Cu. Do planejamento experimental pôde-se concluir que é possível obter uma função que mostre o nível de influência de cada uma das variáveis do sistema. Sendo que para o Fe a variável mais relevante foi a quantidade de biomassa e para o Cu foi a temperatura.

Palavras chaves: Óleo lubrificante automotivo usado, bioissorção, *sargassum* sp.

BANCA EXAMINADORA:

Presidente:

Prof^a Dra. Márcia Maria Lima Duarte (UFRN)

Membros:

Prof. Dr. Everaldo Silvino dos Santos (UFRN)

Prof. Dr. Jackson A. de Oliveira (UFRN)

Prof^a Dra. Gorete Ribeiro de Macedo (UFRN)

Prof^a Dra. Marileide Moraes Alves (UFPA)

Prof^a Dra. Valdinete Lins da Silva (UFPE)

ABSTRACT

In this work, biosorption process was used to remove heavy metals from used automotive lubricating oils by a bus fleet from Natal-RN-Brazil. This oil was characterized to determine the physical-chemistry properties. It was also characterized the used oil with the aim of determining and quantifying the heavy metal concentration. Fe and Cu were the metals existent in large concentration and these metals were choused to be studied in solubilization process. For the biosorption process was used the seaweed *Sargassum sp* for the study of influencing of the metals presents separately and with other metals. It was also studied the effect of the protonation treatment of alga with the objective to know the best efficiency of heavy metals removal. The study of the solubilization showed that the presence of more than a metal favors the solubilization of the metals presents in the oil and consequently, it favors the biosorption process, what becomes interesting the perspective application in the heavy metals removal in lubricating oils used, because the presence of more than a heavy metal favors the solubility of all metals present. It was observed that the iron and copper metals, which are present in large concentration, the protonated biosorbent was more effective. In this study we used as biomass the marine alga *Sargassum sp* to study the influence of agitation velocity, temperature and initial biomass concentration on the removal of iron and copper from used lubricant oils. We performed an experimental design and a kinetic study. The experiments were carried out with samples of used lubricant oil and predetermined amounts of algae, allowing sufficient time for the mixture to obtain equilibrium under controlled conditions. The results showed that, under the conditions studied, the larger the amount of biomass present, the lower the adsorption capacity of the iron and of the copper, likely due to a decrease in interface contact area. The experimental design led us to conclude that a function can be obtained that shows the degree of influence of each one of the system variables.

Keywords: Used automotive lubricating oil, biosorption, *sargassum sp*.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais
Joaquim de Azevedo Moreira (in memoriam)
Maria Alba P. da Silva

A meu irmão
Artur César da Silva Lima

A minha irmã
Rosa Célia da S. Moreira

Que sempre estiveram próximos de mim nos momentos mais importantes da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sua infinita bondade de proporcionar-me condições de realizar esta caminhada, iluminando o caminho para que eu pudesse trilhar mais esta etapa da minha vida.

As professoras Doutoras Márcia M. Lima Duarte e Gorete Ribeiro de Macedo pela orientação no desenvolvimento desse trabalho

Aos professores do PPGEQ que tiveram sempre a paciência e boa vontade em transmitir suas disciplinas de forma clara e precisa.

Ao professor Doutor Afonso Avelino Dantas Neto pelo apoio concedido na realização desse trabalho.

Aos professores Doutores Jackson A. de Oliveira e Everaldo Silvino dos Santos pela importante colaboração neste trabalho.

Às amigas e companheiras Marileide Morais Alves e Eliane Rolim Florentino.

Às minhas amigas Rosimary, Cynara, Cleonice, Francivania, Jaqueline e Lívia que estiveram sempre comigo nos momentos de alegria e principalmente nos momentos mais difíceis.

A Jennys Barrilha pela sua paciência e ajuda na realização deste trabalho.

À turma do Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB), Márcio, Sanderson, Alex, Franklin, Laerte, Andréa, Danielle, Fabiana e Ângela pela colaboração e incentivo.

Ao aluno Júlio Nandenha pela ajuda na parte experimental deste trabalho.

Aos funcionários do PPGEQ, Antônio, Mazinha, Medeiros e Cecília, pela ajuda constante e precisa na realização deste trabalho.

À ANP pela ajuda financeira.

À Empresa de ônibus Cabral pelas amostras de óleos cedidas para realização deste trabalho.

A UFPE em especial a Professora Valdinete Lins da Silva e a José Edson da Silva pelo apoio e ajuda nas análises.

A todos que contribuíram direta e indiretamente pela realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
AGRADECIMENTO	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix

1. INTRODUÇÃO GERAL	2
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1. Óleo lubrificante.....	5
2.1.1. Composição dos óleos lubrificantes.....	5
2.1.2. Os componentes químicos dos óleos lubrificantes.....	5
2.1.3. Classificação dos óleos.....	6
2.1.4. Identificação dos óleos.....	8
2.1.5. Classificação dos lubrificantes líquidos.....	9
2.1.5.1. Óleos minerais.....	9
2.1.5.2. Óleos graxos.....	11
2.1.5.3. Óleos compostos.....	11
2.1.5.4. Óleos sintéticos.....	12
2.1.6. Óleos básicos.....	12
2.1.6.1. Tipos de óleos básicos.....	13
2.1.6.2. Óleos lubrificantes básicos.....	13
2.1.6.3. Características e requisitos de desempenho.....	14
2.1.6.3.1. Características Físicas e Químicas.....	14
2.1.6.3.2. Desempenho.....	14
2.1.6.4. Especificações dos óleos básicos.....	14
2.1.7. Composição dos óleos usados.....	17
2.1.8. Re-refino de óleos usados.....	19
2.1.9. As novas leis da Agência Nacional do Petróleo – ANP.....	20
2.2. Tratamento de efluentes.....	20
2.3. Metais.....	22
2.3.1. Metais em solução aquosa.....	22
2.3.2. Metais pesados.....	23
2.3.2.1. Cobre.....	24
2.3.2.2. Ferro.....	25
2.3.2.3. Utilização de metais pesados em processos industriais.....	26
2.4. Biossorção.....	28
2.4.1. Mecanismo de acumulação de metais por microrganismos.....	28
2.4.1.1. Acumulação extracelular/precipitação.....	32
2.4.1.2. Sorção na superfície celular ou complexação.....	33
2.4.1.3. Acumulação intracelular.....	33
2.4.1.4. Avaliação do desempenho da sorção.....	34
2.4.1.4.1. Efeito do pH.....	35
2.4.1.4.2. Influência da temperatura.....	35
2.4.1.4.3. Influência da concentração do metal.....	36
2.4.1.4.4. Influência das condições de biomassa.....	36
2.4.1.5. Isotermas de biossorção.....	36
2.5. Algas marinhas.....	38

2.6. Biossorção por algas	41
2.7. Planejamento fatorial.....	44
3. ESTADO DA ARTE	46
4. MATERIAL E MÉTODOS	53
4.1. Espaço físico.....	53
4.2. Material.....	53
4.2.1. Reagentes.....	53
4.2.2. Equipamentos	54
4.3. Metodologia.....	54
4.3.1. Determinação das propriedades físico-químicas do óleo	54
4.3.2. Caracterização do óleo com relação à presença de metais pesados	55
4.3.3. Determinação da solubilidade de metais Ferro e Cobre em óleo novo	56
4.3.4. Preparação da biomassa.....	56
4.3.5. Tratamento da biomassa através da protonação	57
4.3.6. Sistema experimental para o processo de biossorção de óleo lubrificante usado utilizando alga marinha Sargassum sp.....	57
4.3.7. Avaliação da protonação na alga	58
4.3.8. Estudo experimental da cinética de biossorção	59
4.3.9. Influência da quantidade de biomassa	59
4.3.10. Influência da temperatura	60
4.3.11. Influência da velocidade de agitação.....	60
4.3.12. Planejamento experimental	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. Propriedades Físico-Químicas.....	64
5.2. Metais pesados no óleo lubrificante usado.....	65
5.3. Ensaio em o óleo lubrificante novo.....	66
5.3.1. Solubilidade do Fe e Cu em óleo lubrificante novo	66
5.3.2. Avaliação da biossorção	67
5.4. Processo de biossorção	68
5.4.1. Influência do tratamento da biomassa protonada	68
5.4.2. Estudo cinético	69
5.4.3. Efeito da quantidade de biomassa	71
5.4.4. Análise estatística dos resultados	73
6. CONCLUSÕES.....	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação do óleo para motores a gasolina e a álcool e suas finalidades.....	7
Tabela 2.2: Classificação do óleo para motores a diesel e suas finalidades.....	8
Tabela 2.3: Características dos óleos parafínicos e naftênicos.....	10
Tabela 2.4: Índice de viscosidade do óleo básico.....	15
Tabela 2.5: Características físico-químicas do cobre (Ruben, 1970).....	25
Tabela 2.6: Características físico-químicas do ferro (Ruben, 1970).....	26
Tabela 2.7: Utilização de metais pesados em alguns tipos de indústrias (Brandwein e Brookman, 1982)	26
Tabela 2.8: Principais pigmentos constituintes de algumas classes de algas marinhas (Boney, 1966).....	39
Tabela 4.1: Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^4 para o estudo do mecanismo de remoção de Fe e Cu	61
Tabela 4.2: Matriz do planejamento do mecanismo de remoção de Fe e Cu experimental fatorial 2^4	62
Tabela 5.1: Propriedades do óleo usado	64
Tabela 5.2: Propriedades do óleo antes do uso.....	65
Tabela 5.3: Teor de metais no óleo lubrificante usado.....	66
Tabela 5.4: Solubilidade do Fe e Cu no óleo lubrificante novo	67
Tabela 5.5: Percentual de remoção dos metais Fe e Cu no processo de biossorção	67
Tabela 5.6: Concentração dos metais no óleo usado depois do processo de biossorção.....	68
Tabela 5.7: Resultados do Planejamento fatorial 2^4 com triplicata no ponto central para o processo de remoção.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismo de biossorção: classificação de acordo com a dependência do metabolismo celular (Veglio e Beolchini, 1997).....	29
Figura 2.2: Mecanismo de biossorção: classificação de acordo com o sítio onde o metal é removido (Veglio e Beolchini, 1997).....	30
Figura 2.3: Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico (Vásquez, 1995).....	31
Figura 2.4: Formação de um quelato entre uma hidroxila, um grupo carboxílico e um íon metálico (Vásquez, 1995).....	32
Figura 2.5: Isotermas de equilíbrio.....	37
Figura 2.6: Moléculas presentes nas longas cadeias que constituem os colóides das algas marinhas (a) alginas; (b) galactana (agar-ágar); c) galactana (carragena iota ou kappa dependendo do radical); (d) galactana (carragena lambda) (Oliveira <i>et al</i> , 1992).....	40
Figura 2.7: Grupos funcionais presentes em determinadas algas marinhas que funcionam como sítios ativos de remoção de metais pesados.....	41
Figura 2.8: Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando a superfície da macroalga <i>Sargassum</i> sp. in natura não carregada (Sobral et al., 2006).....	43
Figura 4.1: Esquema do processo de biossorção de óleo lubrificante usado utilizando alga marinha.....	58
Figura 5.1: Cinética de biossorção do Ferro pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.	70
Figura 5.2: Cinética de biossorção do Cobre pela alga marinha <i>Sargassum</i> sp.	70
Figura. 5.3: Capacidade de remoção de ferro em função da quantidade de biomassa	72
Figura. 5.4: Capacidade de remoção de cobre em função da quantidade de biomassa.....	72
Figura. 5.5: Gráfico de Pareto para o estudo da remoção do ferro.....	75
Figura 5.6: Valores calculados em função dos valores observados para a remoção de ferro ..	76
Figura 5.7: Capacidade de remoção do ferro em função da agitação e da temperatura (para Conc. HCl= 0,08M e BM= 0,60 g).....	77
Figura 5.8: Capacidade de remoção do ferro em função da quantidade de biomassa e da 78	78
concentração de HCl utilizada na protonação (para AGIT= 300 rpm e TEMP= 35 ° C).....	78
Figura 5.9: Capacidade de remoção do ferro em função da concentração de HCl utilizada na 79	79
protonação e da temperatura (para AGIT= 300 rpm e BM= 0,60 g).....	79
Figura 5.10: Capacidade de remoção do ferro em função da agitação e da concentração de .. 80	80
HCl utilizada na protonação (para BM= 0,60 g e TEMP= 35 ° C).....	80
Figura 5.11: Capacidade de remoção do ferro em função da agitação e da quantidade de..... 81	81
biomassa (para Conc. HCl= 0,08 M e TEMP= 35 ° C)	81
Figura 5.12: Capacidade de remoção do ferro em função da quantidade de biomassa e da 82	82
temperatura (para AGIT= 300 rpm e Conc. HCl= 0,08 M).....	82
Figura. 5.13: Gráfico de Pareto para o estudo da remoção do Cobre.....	83
Figura. 5.14: Valores calculados versus valores experimentais para a remoção do cobre.....	84
Figura. 5.15: Capacidade de remoção do cobre em função da agitação e da temperatura (para	85
Conc. HCl= 0,08M e BM= 0,60 g).....	85
Figura. 5.16: Capacidade de remoção do cobre em função da quantidade de biomassa e 86	86
concentração de HCL utilizada na protonação (para AGIT= 300 rpm e TEMP= 35 ° C).....	86
Figura. 5.17: Capacidade de remoção do cobre em função da velocidade de agitação e da 87	87
quantidade de biomassa (para Conc. HCl= 0,08 M e TEMP= 35 ° C).....	87
Figura. 5.18: Capacidade de remoção do cobre em função da velocidade de agitação e da 88	88
concentração de HCl na protonação e (para BM= 0,60 g e TEMP= 35 ° C).....	88
Figura. 5.19: Capacidade de remoção do cobre em função da concentração de HCl na.....	89
protonação e da temperatura (para BM= 0,60 g e AGIT= 300 rpm).....	89

Figura. 5.20: Capacidade de remoção do cobre em função da quantidade de biomassa e da ..90
temperatura (para AGIT= 300 rpm e Conc. HCl= 0,08 M)..... 90

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO GERAL

1. INTRODUÇÃO GERAL

O acelerado desenvolvimento tecnológico e industrial conduziu a comunidade científica à procura de novas técnicas de prevenção e controle da poluição. No Brasil, o déficit de tratamento de esgoto e, conseqüentemente, o impacto sobre o meio ambiente, a saúde e a qualidade de vida da população não deixa dúvidas quanto à necessidade de se pesquisar e aplicar técnicas de baixo custo na implantação de tratamentos de resíduos líquidos e sólidos.

A preocupação de órgãos ambientais, da sociedade e de empresas do ramo de petróleo com o manuseio e o destino de óleos automotivos descartados tem crescido à medida que ocorre um aumento na utilização destes óleos, tornando-se mais evidentes os danos causados pelo descarte dos mesmos, após o uso. No Brasil, uma portaria do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) obriga o tratamento de todo óleo lubrificante usado, evitando danos ao ambiente. Sabe-se que estes óleos podem ser reutilizados, pois contêm ainda cerca de 60 a 85% de fração lubrificante, enquanto o petróleo bruto tem somente 10 a 15% desta fração.

A contaminação da água, do ar e do solo por metais pesados é um dos problemas ambientais mais severos e muito difícil de se resolver. As fontes mais comuns de contaminação por metais pesados são: os processos envolvidos na cadeia produtiva de petróleo, as plantas geradoras de energia e os processos metalúrgicos (Acosta *et al*, 2007).

A ingestão excessiva de cobre pelo homem conduz à irritação severa e corrosão da mucosa, dano capilar difundido, efeitos danosos renais, acumulação no fígado e irritação do sistema nervoso, seguido por depressão (Gupta e Torres, 1998; Alloway e Ayres, 1994).

As indústrias que aplicam, em suas atividades de produção, metais como chumbo, cobre, níquel, cromo trivalente e hexavalente, ferro e zinco devem removê-los antes que o efluente passe por um tratamento biológico, evitando que haja a inibição de colônia de microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica.

Os óleos lubrificantes se contaminam, durante sua utilização, com produtos orgânicos de oxidação e outros materiais, produto do desgaste dos metais e outros sólidos, reduzindo sua qualidade. Quando a quantidade desses contaminantes é excessiva, o lubrificante já não cumpre o seu papel e deve ser substituído. Esses são os chamados óleos lubrificantes usados ou contaminados e devem ter a destinação ambientalmente adequada a fim de evitar a contaminação e a preservação dos recursos naturais.

O estudo de tecnologias para remover metais se faz cada vez mais presente, uma vez que os metais não se decompõem como matéria orgânica e acabam por acumular nos níveis

tróficos das cadeias alimentares. Muitos cátions de metais pesados são tóxicos mesmo em quantidades pequenas e, por este motivo, o processo de depuração de águas é custoso e, não raras vezes economicamente inviável. As tecnologias para a remoção de metais pesados, tais como troca iônica e precipitação química são frequentemente ineficientes e/ou muito dispendiosas quando aplicadas para a remoção de íons metálicos em baixas concentrações. Novas tecnologias são necessárias para poder reduzir a concentração dos metais pesados no meio ambiente, em níveis permitidos e a custos aceitáveis. Nesse caso, a biossorção tem um grande potencial para alcançar estes objetivos (Wilde e Benemann, 1993).

O processo de biossorção de metais pesados por algas marinhas pré-tratadas é uma excelente opção para a descontaminação de diferentes efluentes aquosos (Figueira *et al*, 2000; Kratochvil e Volesky, 2000; Schmitt *et al*, 2001), por isso, decidiu-se investigar o comportamento deste processo em meio orgânico, utilizando-se como modelo a remoção de alguns metais pesados presentes em óleos lubrificantes usados. Esta aplicação é uma inovação tecnológica, uma vez que na literatura são encontrados estudos aplicados apenas para sistemas aquosos. Um fator que tem incentivado pesquisas de novos materiais biossorbentes a partir de biomassas de algas marinhas é sua grande disponibilidade, evidenciando atualmente um grande número de trabalhos em biossorção, em função do seu potencial em reter um número de íons metálicos.

O principal objetivo deste trabalho é investigar a possibilidade de uma nova metodologia de remoção de metais pesados presentes em óleos lubrificantes automotivos usados, baseada no processo de biossorção. Como objetivos específicos têm-se que: caracterizar óleo automotivo usado; investigar o comportamento quanto à solubilidade dos metais Fe e Cu em meio orgânico; testar a alga marinha *Sargassum* sp. protonada e não protonada na remoção de metais pesados presentes no óleo, utilizando-se um meio sintético que simula as características do óleo usado; estudar a cinética do processo de biossorção e realizar um planejamento estatístico para análise da influência de algumas variáveis no processo.

Para uma melhor compreensão dividiu-se este trabalho em capítulos. Esta introdução corresponde ao Capítulo 1. Os capítulos 2 e 3 abrangem os aspectos teóricos e o estado da arte relativo ao estudo do óleo lubrificante, da alga marinha e da biossorção. No Capítulo 4 descreve-se as metodologias adotadas no estudo. Os resultados obtidos experimentalmente estão apresentados e discutidos no Capítulo 5 e servirão de base para as conclusões descritas no Capítulo 6.

CAPÍTULO 2
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para embasamento do presente trabalho uma revisão bibliográfica foi realizada sendo, neste item, apresentados diversos aspectos teóricos sobre o tema.

2.1. Óleo lubrificante

Moura e Carreiro (1978) apresentam algumas generalidades sobre o óleo lubrificante. As principais funções do óleo lubrificante são:

A diminuição do atrito entre as peças metálicas (redução do desgaste); absorver o calor gerado durante o funcionamento do motor (refrigeração); limpar motores e manter limpas as superfícies internas dos compartimentos; proteger as peças contra corrosão e auxiliar os anéis de segmentos na vedação, garantindo melhor compressão e evitando contaminações por combustível e queima de óleo.

O óleo lubrificante deve ser formulado com uma viscosidade adequada, contendo uma base, mineral ou sintética, de alta qualidade, e aditivos que proporcionem o nível de desempenho desejado para cada aplicação.

2.1.1. Composição dos óleos lubrificantes

Os óleos lubrificantes são compostos pela mistura de diferentes frações de óleos básicos, o que lhes confere a viscosidade desejada, e pela adição de compostos químicos denominados aditivos.

2.1.2. Os componentes químicos dos óleos lubrificantes

Os óleos básicos que compõem os óleos lubrificantes podem ser de origem mineral ou sintética.

Os óleos minerais são extraídos da natureza e beneficiados. Os sintéticos, como o próprio nome diz, são fabricados em plantas químicas, permitindo que se possa projetar

características específicas mais adequadas (ex: resistência a oxidação/envelhecimento, poder lubrificante, etc.).

Os aditivos são compostos químicos orgânicos ou inorgânicos, que ao serem misturados aos produtos básicos da composição do óleo, reforçam e/ou acrescentam determinadas características, ou ainda, eliminam propriedades indesejáveis dos mesmos.

2.1.3. Classificação dos óleos

As características de viscosidade e desempenho são classificadas pela SAE (Society of Automotive Engineer – Sociedade dos Engenheiros Automotivos) e API (American Petroleum Institute – Instituto Americano de Petróleo), respectivamente.

A **SAE** é uma sociedade norte americana que criou uma classificação de viscosidade, propriedade que varia com a temperatura. Essa classificação divide os óleos lubrificantes em dois grandes grupos:

Os **óleos de “inverno”**, cuja viscosidade é medida a baixas temperaturas, possuem letra **W** (de winter, inverno em inglês, que identifica quem faz parte deste grupo) e os **óleos de “verão”**, cuja viscosidade é medida a alta temperatura (100° C) não possui a letra **W**. Nos dois grupos, quanto maior o grau, mais viscoso é o óleo. Assim, um óleo SAE 40 é mais viscoso que um SAE 30 e um SAE 20W é mais viscoso que um SAE 10W. Esta classificação permite identificar:

- Óleos que possibilitem uma fácil e rápida movimentação, tanto do mecanismo, quanto do próprio óleo, mesmo em condições de frio rigoroso (óleos de inverno);
- Óleos que trabalhem em altas temperaturas, sem prejudicar a lubrificação (óleos de verão), pois quanto mais quente está o óleo menos viscoso ele se apresenta.

Existem óleos que atendem a essas duas exigências ao mesmo tempo. São os multiviscosos, cujo código SAE reúne graus de óleos de inverno e de verão. Por exemplo: um óleo SAE 20W/50 mantém a viscosidade adequada, tanto em baixas temperaturas, facilitando a partida a frio, como em altas temperaturas, garantindo uma perfeita lubrificação. É um óleo que pode ser usado em qualquer lugar do Brasil, o ano todo.

O **API** criou uma classificação quanto ao desempenho do lubrificante baseada nos graus de severidade das condições de trabalho existentes. Para atender a estas diferentes condições, os lubrificantes são formulados com diferentes tipos e/ou quantidades de aditivos.

O código API se subdivide em duas grandes categorias para óleos de motor, sendo uma que começa pela letra S, e vale para motores a gasolina e a álcool, e a outra que começa com a letra C, e vale para motores a diesel.

Uma segunda letra, que se junta ao S ou ao C, obedecendo a ordem alfabética, indica o tipo de serviço que o motor é capaz de executar. Por ordem crescente de qualidade, tem-se:

- ✓ Óleos para motores a gasolina e a álcool: SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH e SJ. Os óleos SA, SB, SC e SD não são mais comercializados, pois correspondem a lubrificantes de tecnologias ultrapassadas. Os demais estão apresentados na Tabela 2.1 juntamente com os serviços correspondentes a cada um.

Tabela 2.1: Classificação do óleo para motores a gasolina e a álcool e suas finalidades

SE	Veículos a partir de 1972. Proteção contra oxidação do óleo, depósitos de alta temperatura, ferrugem e corrosão.
SF	Veículos a partir de 1980. Maior estabilidade e melhor desempenho quanto à proteção do motor contra depósitos, ferrugem e corrosão.
SG	Veículos a partir de 1989. Desenvolvido para resolver problemas de borra, oxidação e ferrugem, críticos em motores de alta performance.
SH	Veículos a partir de 1994. Substitui a categoria API SG, com melhor desempenho quanto a controle de depósitos, oxidação do óleo de desgaste, ferrugem/corrosão dos motores.
SJ	Veículos a partir de outubro/96. Supera API SH em termos de resistência térmica e à oxidação.

- ✓ Óleos para motores a diesel: CA, CB, CC, CD, CE, CF, CF-4 e CG-4.

Atualmente os óleos CA e CB também não são mais comercializados por terem tecnologias ultrapassadas. Os demais estão apresentados na Tabela 2.2 com suas finalidades.

Tabela 2.2: Classificação do óleo para motores a diesel e suas finalidades

CD	Introduzido em 1965. Para motores diesel turbinados. Prevê controle efetivo de desgaste e de depósitos nos pistões. Quando em uso com diesel de ampla faixa de teor de enxofre, até 1,5%.
CE	Introduzido em 1983. Para motores diesel turbinados.
CF-4	Introduzido em 1990. Para motores diesel de alta rotação. Prevê baixo consumo de lubrificante e de depósito nos pistões.
CF	Introduzido em 1994. Recomendado para aplicações em equipamentos fora-de-estrada com o uso de diesel com teor de enxofre acima de 0,5%.
G-4	Introduzido em 1994. Para motores diesel de alta rotação em caminhões pesados, com uso de diesel com teor de enxofre abaixo de 0,5%. Efetivo controle de depósito nos pistões, desgaste, estabilidade à oxidação e à acumulação de fuligem, em motores operando a altas temperaturas.

Um óleo para motor a gasolina ou a álcool que atende ao nível de desempenho API SJ supera um óleo API SH, conferindo maior proteção ao motor. Da mesma forma, um óleo para motor diesel com grau API CE supera um API CD.

2.1.4. Identificação dos óleos

Cada fabricante indica nos seus manuais de proprietário as especificações SAE e API que os lubrificantes devem atender para uso nos diversos compartimentos dos veículos. Para garantir a utilização do lubrificante correto, o consumidor deve checar no rótulo do produto se as especificações mencionadas correspondem às prescritas para uso pelo fabricante do veículo.

As especificações SAE e API valem para todo lubrificante automotivo, qualquer que seja a empresa petrolífera que o produzir. Dessa maneira, é possível comparar os lubrificantes. No entanto, nada impede que a empresa coloque no mercado um lubrificante com qualidades superiores às especificações em norma. As normas representam uma segurança para o consumidor, garantindo um mínimo de qualidade em qualquer situação.

Com o tempo de uso, em função do próprio serviço, o óleo vai aos poucos se degradando, ou seja, perdendo suas propriedades iniciais. Isto se deve ao consumo dos

aditivos presentes no óleo e às contaminações externas (exemplo: poeira e água) e internas (exemplo: combustível, metais de desgaste e carvão). Portanto, nada mais lógico do que trocar a carga deste óleo por outra nova, de mesma qualidade, obedecendo rigorosamente ao período de troca recomendado pelo fabricante do veículo. Além disso, é importante a substituição do filtro de óleo, seguindo o plano de manutenção indicado no manual do proprietário.

2.1.5. Classificação dos lubrificantes líquidos

Qualquer fluido pode funcionar como um lubrificante, ao menos teoricamente. Além disso, alguns sólidos podem atuar como redutores de atrito, ou seja, como lubrificantes.

Na categoria de óleos, os mesmos podem ser classificados, de acordo com sua obtenção, como: óleos minerais, óleos graxos, óleos compostos e óleos sintéticos.

2.1.5.1. Óleos minerais

São os mais importantes para emprego em lubrificação. Estes óleos são obtidos do petróleo e, conseqüentemente, suas propriedades relacionam-se à natureza do óleo cru que lhes deu origem e ao processo de refinação empregado.

O petróleo consiste, fundamentalmente, de Carbono (C) e Hidrogênio (H), sob a forma de hidrocarbonetos. Estes componentes encontram-se dispostos de diversas formas. O petróleo, é uma mistura de centenas de hidrocarbonetos líquidos, com vários hidrocarbonetos sólidos e gasosos dissolvidos. Sendo cada série diferente de hidrocarbonetos caracterizada por sua própria relação numérica entre átomos de carbono e hidrogênio, tem-se, por exemplo: os compostos da série parafínica (alcanos); série naftênica (cicloparafinas); olefinas e aromáticos.

Os petróleos de base parafínica não contêm, praticamente, asfalto. Já os petróleos de base asfáltica, constituídos basicamente por hidrocarbonetos naftênicos, não apresentam parafina. Quando os petróleos apresentam, concomitantemente, proporções razoáveis de asfalto e parafina, são classificados como de base mista, sendo constituídos por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos.

Muito embora as substâncias usadas como lubrificantes não sejam, necessariamente, produtos derivados do petróleo, o seu emprego é tão comum que se torna praticamente impossível deixar-se de associar a idéia de lubrificação ao petróleo.

Assim, a partir do petróleo é possível obter lubrificantes para quase todas as aplicações conhecidas a baixo custo e em abundância. Os óleos lubrificantes minerais são, por isso, os mais largamente empregados e o conhecimento de suas propriedades e comportamento em serviço são de extrema importância para a manutenção e operação de equipamentos industriais.

Na produção de lubrificantes o petróleo é submetido, inicialmente, à destilação primária inicial ou topeamento (“topping”), que vem a ser a destilação a vácuo, separando-se as diversas frações.

A fração de óleos lubrificantes é submetida a tratamentos subseqüentes, tais como, remoção de parafina, remoção do asfalto, refinação ácida, refinação por solventes, etc.

Os óleos aromáticos não são adequados para fins de lubrificação. Os óleos lubrificantes minerais podem então ser classificados, de acordo com sua origem, em naftênicos e parafínicos.

Esses dois tipos de óleos apresentam propriedades peculiares que os indicam para umas aplicações, contra-indicando-os para outras. Não há, pois, sentido, em dizer que um óleo é melhor que outro, por ser parafínico ou naftênico. Acontece que, por ser naftênico ou parafínico, ele poderá ser mais ou menos indicado para determinado fim. Vale, entretanto, lembrar que os modernos processos de refinação podem modificar as características do óleo. Pode-se, pela refinação adequada, melhorar a resistência à oxidação do lubrificante, abaixar seu ponto de fluidez, aumentar seu índice de viscosidade, torná-lo mais claro, etc.

As principais divergências nas características normais dos óleos parafínicos e naftênicos estão apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Características dos óleos parafínicos e naftênicos

Características	Parafínicos	Naftênicos
Ponto de Fluidez	Alto	Baixo
Índice de Viscosidade	Alto	Baixo
Resistência à Oxidação	Grande	Pequena
Oleosidade	Pequena	Grande
Resíduo de Carbono	Grande	Pequeno
Emulsibilidade	Pequena	Grande

2.1.5.2. Óleos graxos

Os óleos orgânicos, tanto vegetais como animais, foram os primeiros lubrificantes a serem utilizados. Hoje, estão quase que totalmente substituídos pelos óleos minerais que além de serem mais baratos não sofrem hidrólise nem se tornam ácidos ou corrosivos pelo uso.

A única grande vantagem dos óleos graxos é sua capacidade de aderência à superfícies metálicas. Esta propriedade é devida, em grande parte, à presença nos mesmos de ácidos graxos livres, em pequenas quantidades. Os ácidos livres, de natureza polar, exercem uma ação superficial que ocasiona uma *adsorção* molecular na interface metal-óleo.

A principal desvantagem dos óleos graxos está na sua quase inexistente resistência à oxidação, motivo pelo qual tornam-se rançosos e formam gomosidades.

Alguns tipos de óleos orgânicos ainda hoje são usados em algumas poucas e restritas aplicações de lubrificação industrial.

2.1.5.3. Óleos compostos

De importância ainda hoje relevante no campo da lubrificação, é a utilização dos óleos graxos adicionados a óleos minerais, dando origem aos chamados *óleos compostos*.

Os óleos compostos são, portanto, óleos minerais aos quais se adiciona certa quantidade de produto orgânico, em geral de 1 a 25%, podendo chegar até 30% da mistura.

O objetivo da mistura é conferir ao lubrificante maior oleosidade ou maior facilidade de emulsão em presença de vapor d'água. Por isto, encontra-se algumas aplicações de óleos compostos em lubrificação sujeita a grandes cargas em cilindros a vapor.

O óleo de banha (“lard oil”) tem grande emprego na formulação de óleos compostos, como no caso, por exemplo, de óleos para perfuratrizes (“rock drill oils”).

O ácido oléico encontra aplicação na formulação de óleos emulsionáveis (“soluble oils”).

2.1.5.4. Óleos sintéticos

As necessidades industriais e, especialmente, as militares de se obterem lubrificantes aptos a suportar as condições mais adversas possíveis, conduziram ao desenvolvimento dos produtos sintéticos, isto é, obtidos por síntese química.

O interesse atual pelos lubrificantes sintéticos obedece aos regulamentos ambientais promulgados por organismos internacionais, federais e estaduais, que exigem que eles sejam biodegradáveis, atóxicos, favoráveis ao meio ambiente e recicláveis. Além disso, os fabricantes de equipamentos estão exigindo lubrificantes com vida útil mais longa, volatilidade mais baixa e maior eficiência energética. Em alguns casos, esses lubrificantes são obrigados a trabalhar em regimes de temperatura e pressão mais severos. Exemplos de óleos sintéticos incluem as poli-alfa-olefinas, diésteres, ésteres de polioli e fluidos de silicone.

2.1.6. Óleos básicos

O óleo básico é obtido fundamentalmente por duas etapas, descritas a seguir.

Destilação do petróleo (cru)

Na produção de lubrificantes, o petróleo é submetido inicialmente à destilação primária inicial ou topeamento, que vem a ser a remoção, por destilação, das frações mais leves. A seguir é feita a destilação a vácuo, separando-se as diversas frações por peso molecular, por conseguinte, com viscosidades diferentes.

Tratamento de óleos básicos

As diversas frações obtidas da destilação do petróleo são submetidas a um processo de refino que objetiva remover os compostos que são indesejáveis na produção dos lubrificantes. Isto pode ser conseguido por diversos métodos químicos, sendo os mais utilizados: o tratamento por solventes para remoção dos aromáticos, olefinas e parafinas; a hidrogenação para remoção dos hidrocarbonetos insaturados e, também, para estabilizar outros produtos pela eliminação de múltiplas ligações.

2.1.6.1. Tipos de óleos básicos

Pelos processos de destilação e de refino são obtidos os óleos básicos, que podem ser classificados de maneira simples em vários grupos: **Neutros**: destilados parafínicos com ampla faixa de viscosidade; **Pálidos**: destilados naftênicos; **Bright Stocks**: residuais parafínicos de viscosidade elevada; **Turbina**: destilados parafínicos de viscosidade baixa ou média; **Cilindros**: residuais parafínicos de viscosidade elevada; **Pálidos extraídos**: destilados naftênicos tratados por solventes; **Pretos**: residuais asfálticos sem tratamentos elaborados e **Destilados**: os óleos derivados do petróleo, obtidos nos primeiros graus de refinação e que contém a base para óleos básicos obtidos em tratamentos subsequentes.

2.1.6.2. Óleos lubrificantes básicos

Os óleos lubrificantes básicos são derivados do petróleo e também utilizados na preparação de óleos lubrificantes, através da mistura entre si e/ou com aditivos especiais, os quais lhes conferem outras propriedades físicas e químicas. Os óleos lubrificantes básicos são misturas complexas de hidrocarbonetos saturados (alcanos e cicloalcanos) e aromáticos com mais de 15 átomos de carbono por molécula. Todos os hidrocarbonetos contêm mistura das mais variadas cadeias moleculares, parafínicas, naftênicas e aromáticas.

Os óleos lubrificantes básicos são usados na formulação de óleos lubrificantes automotivos, industriais, óleos marítimos e ferroviários e na produção de graxas lubrificantes, sendo preparados com crus de petróleo. O grau de rendimento operacional e quantitativo dos lubrificantes apresentam diferenças consideráveis. Estes óleos são obtidos com base na parte mais viscosa dos crus e separados por destilação (remoção ou redução de compostos oxigenados, sulfurados, nitrogenados, parafínicos e aromáticos muitas vezes indesejáveis). Podem, também, ser produzidos por síntese, como mencionado anteriormente, partindo de hidrocarbonetos mais leves provenientes dos crus e incluindo, ainda, elementos orgânicos não derivados de produtos petrolíferos.

2.1.6.3. Características e requisitos de desempenho

Quando se trata de qualidade dos óleos lubrificantes básicos é fundamental distinguir dois aspectos: suas características físicas e químicas e sua eficiência para aplicação prática.

2.1.6.3.1. Características Físicas e Químicas

Pode-se afirmar que as análises de laboratório têm por finalidade caracterizar um produto dentro de uma faixa de valores, de modo a verificar sua uniformidade. Dá-se o nome análise típica aos resultados obtidos em diversos ensaios a que uma amostra é submetida.

2.1.6.3.2. Desempenho

Destaca-se que a análise típica de uma amostra de origem desconhecida pode fornecer indicações aproximadas sobre a natureza do produto, seu grau de refino, etc. Entretanto, ela não permite que o mesmo, se aplicado a uma formulação, em substituição a um componente similar conhecido, resulte em um produto que apresente o mesmo desempenho que o anteriormente produzido. Tratam-se de produtos aditivados e aplicados em serviços nos quais as condições ambientais introduzem variáveis de difícil avaliação como, por exemplo, sistemas hidráulicos, óleos para motor de combustão interna, engrenagens, etc. Nestas aplicações, em que a aditividade usada é a principal responsável pelo desempenho do óleo acabado, ocorre um fenômeno que pode ser chamada de resposta ao aditivo, ou seja, uma aditivação determinada que se mostre eficiente quando utilizada em óleos básicos. Nesse caso os mesmos são oriundos de um determinado petróleo bruto, refinado por certos processos e que pode falhar gravemente, na mesma aplicação, se combinado a óleos básicos oriundos ou tratado por diferentes processos.

2.1.6.4. Especificações dos óleos básicos

Uma vez que os óleos básicos são componentes na fabricação de lubrificantes, fica clara a necessidade de padronizá-los de modo a tornar as misturas constantes em termos de concentração e os produtos uniformes ao longo do tempo, mantendo suas características e

aparência. Estas padronizações efetivam-se pelo uso permanente de petróleos similares e métodos de refino uniformes para a produção de cada óleo básico. Para cada óleo básico existem limites especificados, os quais compõem as características dos mesmos.

Viscosidade: É a principal propriedade física de óleos lubrificantes. A viscosidade está relacionada com o atrito entre as moléculas do fluido, podendo ser definida como a resistência ao escoamento que os fluidos apresentam sob influência da gravidade. Os óleos básicos são produzidos para apresentar uma viscosidade dentro de uma faixa de valores que permita sua utilização em misturas, cobrindo todas as gamas de viscosidade exigidas pelo universo de equipamentos.

- a) **Índice de Viscosidade:** quando um fluido é aquecido, geralmente diminuindo sua viscosidade, ele se torna mais móvel e oferece menor resistência ao escoamento. Ao ser resfriado, ele se comporta de forma contrária, tornando-se mais viscoso. Logo, observou-se que, de acordo com a natureza do petróleo (parafínico, naftênico ou aromático) este fenômeno ocorria de forma diferente, ou seja, para uma mesma variação da temperatura, a alteração da viscosidade era diferente, sendo maior nos naftênicos que nos parafínicos e ainda maior nos aromáticos. Estabeleceu-se então um critério numérico para medir a intensidade desta variação sendo esse número chamado de índice de viscosidade. No entanto, não há um critério rígido para definir estes limites, porém, existe uma divisão aceitável apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Índice de viscosidade do óleo básico

Índice	Tipo de Produto
Menor que 10	Aromático
10 a 50	Naftênico
50 a 80	Misto
Maior que 80	Parafínico

- b) **Cor:** a cor não indica, por si só, qualidade, porém é importante sob o conceito de aparência, pois através dela pode-se verificar a uniformidade da produção. Cada óleo básico deve ser fabricado dentro de uma faixa de cor para que tenha sempre a mesma aparência. No que se refere ao relacionamento entre os tipos de produtos, não existe uma diferença muito grande entre os naftênicos e parafínicos, ocorrendo que, para uma mesma viscosidade, ambos apresentam cor similar. É importante salientar que os básicos

parafínicos apresentam uma forte fluorescência quando submetidos à radiação ultravioleta.

- c) **Ponto de Fulgor:** como hidrocarbonetos, os lubrificantes são combustíveis, tendendo a se inflamar quando a temperatura aumenta. Esta tendência torna-se um risco quando o lubrificante deve ser usado em ambientes quentes. Uma maneira de avaliar o nível de temperatura sob a qual o óleo básico pode operar sem risco é o ensaio de ponto de fulgor.
- d) **Ponto de Fluides:** característica que se torna crítica em climas frios, onde os lubrificantes podem se solidificar durante o repouso do equipamento por um período longo. Isto ocorrendo, haverá um forte desgaste durante o reinício da operação. Os lubrificantes parafínicos caracterizam-se pela solidificação resultante da formação de uma rede cristalina de ceras parafínicas. Na superfície da amostra resfriada estatisticamente não ocorre a elevação da viscosidade, necessária para a solidificação do óleo, devido ao efeito do índice de viscosidade, porém, nos óleos naftênicos, a elevação da viscosidade promove a solidificação do óleo.
- e) **Resíduo de Carbono:** em um óleo básico é a forma de se avaliar a tendência à formação de coque. Esta característica negativa torna-se ainda mais crítica em aplicações em que se combinam as altas temperaturas e a insuficiência de oxigênio para a queima natural e completa. Devido à aditivação, utilizada para imprimir ao óleo características específicas, este ensaio vem perdendo seu significado prático, uma vez que os resíduos são muito superiores ao do próprio óleo. Salienta-se que mais importante que a quantidade de resíduo deixado por um óleo é a natureza desse resíduo. Resíduos duros, cristalinos e aderentes são prejudiciais porque riscam as superfícies em movimento, elevando o atrito. Enquanto resíduos macios, floculosos e que não se fixam às superfícies metálicas, são facilmente removidos pelos gases em movimento e se reduzem à partículas mínimas, dispersadas pelos lubrificantes aditivados.
- f) **Cinzas:** o ensaio do teor de cinzas visa determinar o arraste de catalisadores ou impurezas da instalação pelo produto processado. É um ensaio da qualidade do óleo e está relacionado ao controle do processo de refino.
- g) **Índice de Neutralização:** se no processo de refino estão incluídos tratamentos com ácidos, este ensaio tem o objetivo de detectar a acidez remanescente, resultante de uma neutralização ou lavagem insuficiente. Este processo determina a ocorrência de oxidação do lubrificante no decorrer do processo. Os básicos parafínicos são os que geram ácidos orgânicos quando sofrem oxidação, enquanto os naftênicos usualmente produzem borras e

lamas. Este ensaio, assim como o teor de cinzas, serve também para o controle do processo de refino.

- h) **Corrosividade:** este ensaio tem por objetivo detectar a presença de derivados de enxofre, sob forma agressiva ou reativa. De modo geral, testa-se o produto a 100 °C, podendo-se tornar o método mais rígido mediante a elevação da temperatura, de forma a ativar compostos menos estáveis. Por se tratar de impurezas que ocorrem em todos os petróleos, não há relacionamento entre corrosividade e tipo de lubrificante.

Além dos métodos usados para determinar as propriedades que caracterizam um óleo lubrificante pode-se, ainda, relacionar alguns mais sofisticados que procuram definir características vinculadas à constituição química do óleo básico, quais sejam:

- ✓ **Destilação a vácuo:** avalia a presença de voláteis em excesso;
- ✓ **Perda por evaporação:** tem o mesmo objetivo da destilação a vácuo;
- ✓ **Resistência à oxidação:** realizado em misturas com aditivos de eficiência conhecida, visando avaliar a resposta do óleo básico ao aditivo;
- ✓ **Tendência a espumar e estabilidade da espuma:** também com aditivação como referência, objetiva avaliar a sensibilidade da espuma do óleo básico à ação do aditivo;
- ✓ **Demulsibilidade:** avalia a capacidade de se separar a água emulsionada no óleo, quando esta emulsão permanece em repouso por algum tempo.

2.1.7. Composição dos óleos usados

Os óleos usados são aqueles lubrificantes líquidos que foram usados em algum processo, como automotivos, motores e máquinas e que oxidaram-se, alteraram-se e passaram a conter substâncias estranhas originárias do próprio óleo ou provenientes de contaminações.

Os óleos usados são constituídos de moléculas inalteradas do óleo básico e produtos de sua degradação; contaminantes inorgânicos; água originária da câmara de combustão (motores), ou de contaminação acidental; hidrocarbonetos leves (combustível não queimado); partículas carbonosas formadas devido ao coqueamento dos combustíveis e do próprio lubrificante e ainda outros contaminantes diversos. Esses óleos usados contêm produtos resultantes da deterioração parcial dos óleos em uso, tais como compostos oxigenados (ácidos orgânicos e cetonas), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada, resinas e lacas. Além dos produtos de degradação do básico, estão presentes no óleo usado os aditivos que foram adicionados ao básico, no processo de formulação de lubrificantes e ainda não

consumidos, metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas (chumbo, cromo, bário e cádmio), combustível não queimado, poeira e outras impurezas. Pode conter ainda produtos químicos que, por vezes, são inescrupulosamente adicionados ao óleo e seus contaminantes característicos.

A origem dos óleos lubrificantes usados é bastante diversificada e suas características podem apresentar grandes variações. Nesse ponto é interessante que se faça uma distinção entre os óleos usados de aplicações industriais e os de uso automotivo e as respectivas formas possíveis de reciclagem.

Óleos usados industriais

Os óleos industriais possuem, em geral, um baixo nível de aditivação. Nas aplicações de maior consumo, como em turbinas, sistemas hidráulicos e engrenagens, os períodos de troca são definidos por limites de degradação ou contaminação bem mais baixos do que no uso automotivo. Por outro lado, a maior variedade de contaminantes possíveis nos óleos usados industriais dificulta a coleta para a finalidade de re-refino em mistura com óleos automotivos.

Uma parte dos óleos utilizados em muitas aplicações industriais são emulsões (óleos solúveis), nas quais existem gotículas de óleo finamente dispersas na fase aquosa. Através do uso de emulsificadores, obtêm-se emulsões estáveis usadas industrialmente numa série de aplicações, como usinagem.

As emulsões à base de óleo mineral em uso devem ser trocadas depois de determinados períodos, devido a uma crescente degradação microbiana e contaminação com produtos estranhos.

Óleos usados automotivos

Nas aplicações automotivas, tanto os níveis de aditivação quanto os níveis de contaminantes e de degradação do óleo básico são bem mais elevados do que nas aplicações industriais.

A maior parte do óleo usado coletado para re-refino é proveniente do uso automotivo. Dentro desse uso estão os óleos usados de motores à gasolina (carros de passeio) e motores diesel (principalmente frotas). As fontes geradoras (postos de combustíveis, super trocas, transportadoras, etc.) são numerosas e dispersas, o que, aliado ao fator das longas distâncias,

acarreta grandes dificuldades para a coleta dos óleos lubrificantes usados. Alguns fatores contribuem para que a carga do processo de re-refino e, mais especificamente, a carga da etapa de acabamento, sejam uniformes, quais sejam:

- a carga do re-refino sofre, normalmente, uma homogeneização prévia ao processamento, para evitar oscilações de rendimentos e condições de processo;
- as etapas de destilação e/ou desasfaltamento restringem o conteúdo de frações leves e de componentes de alto peso molecular, inclusive produtos de oxidação, limitando a faixa de destilação e, indiretamente, a composição da carga da etapa de acabamento.

2.1.8. Re-refino de óleos usados

Um processo de re-refino deve ter imprescindivelmente, baixo custo, flexibilidade para se adaptar às variações de características das cargas e não causar problemas ambientais.

O processo clássico de re-refino consiste na desidratação e na remoção de leves por destilação atmosférica, tratamento do óleo desidratado com ácido sulfúrico e neutralização com absorventes.

A tendência atual vai em direção aos processos de desasfaltamento através de evaporadores de película ou T.D.A. (torre ciclônica de destilação). O subproduto de fundo da destilação geralmente é empregado como componente de asfaltos. No tocante à etapa de acabamento, as unidades de hidroacabamento são as selecionadas no caso de maiores escalas. Para unidades menores, o acabamento por absorção é mais econômico.

Um processo de re-refino deve compreender etapas com as seguintes finalidades:

- ✓ remoção de água e contaminantes leves;
- ✓ remoção de aditivos poliméricos, produtos de degradação termo-oxidativa do óleo de alto peso molecular e elementos metálicos oriundos do desgaste das máquinas lubrificadas (desasfaltamento);
- ✓ fracionamento do óleo desasfaltado nos cortes requeridos pelo mercado;
- ✓ acabamento, visando a retirada dos compostos que conferem cor, odor e instabilidade aos produtos, principalmente produtos de oxidação, distribuídos em toda a faixa de destilação do óleo básico.

A água removida do processo deve passar por tratamento complexo, em função de contaminação com fenol e hidrocarbonetos leves.

Os produtos pesados da destilação e desasfaltamento têm aplicação potencial na formulação de asfaltos.

As propriedades do óleo destilado, ainda carentes de ajuste, são a estabilidade de cor, odor e principalmente índice de acidez do óleo.

Além da remoção de metais e produtos de oxidação, a etapa de desasfaltamento aumenta a uniformidade da carga da etapa de acabamento, em termos de conteúdo de metais e nível de oxidação.

2.1.9. As novas leis da Agência Nacional do Petróleo – ANP

Foram criadas pela ANP portarias que regulamentam o mecanismo de coleta de óleos lubrificantes usados, cujos conteúdos objetivam reforçar o cumprimento da Resolução 9/1993 instituída pelo CONAMA.

Esta resolução considera que a reciclagem do óleo lubrificante usado ou contaminado é instrumento prioritário para a gestão ambiental. Assim, todo o óleo lubrificante usado ou contaminado deve obrigatoriamente ser recolhido e ter destinação adequada, de forma a não afetar negativamente o ambiente, sendo proibidos quaisquer descartes em solos, águas subterrâneas, no mar e em sistemas de esgoto ou evacuação de águas residuais.

As portarias registradas sob os números 125, 126, 127 e 128/99 ditam normas para o gerenciamento do recolhimento, coleta e destinação final dos óleos lubrificantes usados. Segundo as novas portarias, os produtores e os importadores de óleos lubrificantes acabados são responsáveis pela coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado, proporcionalmente ao volume de óleo acabado que comercializam, podendo, para tanto, contratar empresas coletoras credenciadas e especializadas para esse serviço.

2.2. Tratamento de efluentes

O impacto ambiental e a toxicidade acumulativa dos metais pesados têm sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Isto tem proporcionado um aumento significativo de pesquisas com o intuito de desenvolvimento efetivo de tecnologias alternativas para a

remoção de substâncias potencialmente nocivas ao ambiente provenientes de efluentes industriais.

A biossorção pode ser usada para a purificação de efluentes industriais que contém íons metálicos tóxicos. Comparados com outras tecnologias, a vantagem da biossorção é a alta pureza obtida no tratamento de efluentes e baixo custo do adsorvente, que pode ser obtido à partir de produtos residuais de outras indústrias (ex: bioproductos da fermentação) ou de biomassa naturais abundantes (ex: algas marinhas), bagaço de cana-de açúcar, casca de coco, etc (Schiewer e Volesky, 1995).

Atualmente existem disponíveis diferentes opções para a remoção de metais pesados de efluentes industriais aquosos. Os principais métodos são precipitação, troca iônica e os métodos eletrolíticos. Nos processos de precipitação a substância dissolvida é forçada a formar uma fina suspensão de partículas sólidas e posteriormente efetua-se a separação sólido-líquido. Este método é dependente da solubilidade teórica da espécie mais solúvel formada e da separação do sólido em solução. Metais pesados são usualmente precipitados como hidróxidos pela adição de cal (hidróxido de cálcio). Estes métodos são relativamente de baixo custo e têm sido utilizados para a remoção de íons metálicos em soluções aquosas. Contudo, quando se necessita de uma etapa adicional de clarificação estes métodos não são adequados (Aderhold, Williams e Edyvean, 1996).

A troca iônica é um processo no qual íons são trocados entre a solução e um sólido insolúvel, geralmente uma resina. Existe uma diversidade de resinas iônicas comerciais disponíveis, sendo que algumas apresentam uma elevada especificidade para determinados íons de metais pesados. As resinas podem ser carregadas e regeneradas diversas vezes e reduzem drasticamente a concentração dos metais pesados no efluente. Contudo a compra e operação deste tipo de sistema requer altos investimentos (Aderhold, Williams e Edyvean, 1996).

A eletrólise permite a remoção de metais de soluções na forma de um sólido metálico que pode ser reciclado ou vendido. As vantagens deste tipo de sistema é que não necessitam de reagentes químicos adicionais e não produzem lodos. Contudo, em processos em grande escala, quantidades consideráveis de energia são requeridas e este segundo processo de geração da energia elétrica pode causar altos níveis de poluição. O emprego deste método depende fundamentalmente do preço e da quantidade de energia consumida por unidade de volume tratado de efluente.

Outros métodos não convencionais, tais como separação por membrana, osmose e osmose inversa, diálise e eletrodialise, são aplicados ocasionalmente e tendem a ser utilizados em aplicações muito específicas (Aderhold, Williams e Edyvean, 1996).

As restrições do uso de membranas em processos de separação de íons metálicos são a limitação da vazão volumétrica, instabilidade da membrana em condições ácidas ou salinas e o entupimento dos poros da membrana pelas espécies orgânicas e inorgânicas (Aderhold et al., 1996).

Os processos de adsorção são versáteis em termos de aparato e oferecem um método relativamente simples para a remoção de componentes ou impurezas provenientes de soluções ou meios aquosos. O adsorvente tem a capacidade de condensar ou concentrar a espécie desejada sobre a superfície de maneira seletiva. Adsorventes industrialmente importantes apresentam uma estrutura porosa e, portanto, uma elevada área superficial, na qual destacam-se o carvão ativado, a sílica gel e alumina (Aderhold et al., 1996).

Biossorção aplicada em meio aquoso é um exemplo específico de adsorção na qual se tem aumentado a atenção nestes últimos anos. A biossorção é essencialmente a ligação de espécies químicas em biopolímeros e a existência deste fenômeno tem sido reportada para várias espécies de plantas, animais e seus derivados (Simmons, Tobin e Singleton, 1995)

2.3. Metais

2.3.1. Metais em solução aquosa

O estudo dos metais em solução aquosa é de interesse em várias áreas, tais como: ecologia, oceanografia, química, tratamento de águas e de efluentes. O conhecimento das propriedades físico-químicas de uma solução e dos elementos dissolvidos permite que se especifique qualquer metal em solução: como um íon livre, ligado a um ligante num complexo, adsorvido em uma superfície sólida, ou como um precipitado. Como a biossorção de metais depende muito da especificação do metal em solução, uma vez que íons livres são geralmente mais facilmente adsorvidos que espécies complexas (que precipitam mais facilmente), o conhecimento das interações metal-ligante é de essencial importância para o estudo da biossorção (Volesky, 1990).

Os metais em solução não estão sempre presentes como íons livres. Alguns outros íons, denominados ligantes, são capazes de interagir com os íons metálicos formando

compostos complexos. Os ligantes mais importantes, presentes em águas naturais e efluentes industriais, são: Cl^- , HS^- , H_2S e OH^- , mas NH_3 , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , SCN^- , PO_4^{3-} e ligantes orgânicos podem ter influência sobre a complexação de metais (Cossich, 2000).

Não se conhece exatamente este comportamento quando trata-se de meio orgânico.

2.3.2. Metais pesados

Em química, definem-se **metais** como o grupo de elementos que ocupam a parte esquerda da Tabela Periódica de Mendeliev, ou seja, os elementos à esquerda do gálio, índio e tálio são metais e aqueles localizados à direita do arsênio, antimônio e bismuto são não metais. Segundo Gulyaev (1980), o cientista russo M. V. Homonosov, há mais de duzentos anos atrás, deu a seguinte definição para os metais: “metais são corpos brilhantes que podem ser forjados”.

Os primeiros metais usados pelo homem foram o cobre, a prata e o ouro. Muitos metais foram descobertos no Século XIX, apesar de nem todos terem encontrado aplicação industrial àquela época (Gulyaev, 1980).

Metal pesado é o termo aplicado aos componentes que apresentam densidade atômica superior a 6 g/cm^3 e ocupam as colunas centrais da Tabela Periódica. Apesar da grande abrangência, este termo é usualmente aplicado a elementos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, cuja presença está normalmente associada a problemas relacionados com poluição e toxicidade.

Alguns deles são benéficos em pequenas quantidades para os microrganismos, plantas e animais; porém, acima de determinadas concentrações, tornam-se perigosos por serem introduzidos na cadeia alimentar, contaminando organismos consumíveis pelo homem (Branco, 1986; Jordão *et al*, 2000).

Os metais pesados ocorrem naturalmente na formação de rochas e jazidas minerais fazendo com que haja uma variação normal de concentração destes elementos nos solos, sedimentos, águas e organismos vivos.

Em termos geológicos os metais pesados são incluídos no grupo de elementos referidos como “elementos traço”, constituindo menos de 1% das rochas da crosta terrestre. Os “macroelementos” (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P, S) compreendem os outros 99% (Alloway e Ayres, 1994).

A seguir serão apresentadas as propriedades de alguns metais pesados relevantes para este trabalho.

2.3.2.1. Cobre

O cobre é essencial à vida e uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 100 mg de cobre. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas. As necessidades diárias na alimentação são da ordem de 4 a 5 mg de cobre, e em animais a deficiência desse metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado. Dessa forma o animal passa a sofrer de anemia (Lee, 1997).

A absorção em excesso de cobre pelo homem pode resultar no mal de Wilson, na qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado (Volesky, 1990).

O cobre é utilizado na indústria elétrica por causa de sua elevada condutividade. Também é utilizado em tubulações de água por causa de sua inércia química. Diversos compostos de cobre são utilizados na agricultura (Lee, 1997). As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram uma maior quantidade de efluentes contendo cobre.

O cobre apresenta os estados de oxidação (+ 1), (+ 2) e (+ 3). Contudo, o íon hidratado simples Cu^{2+} é o único encontrado em solução. O íon monovalente Cu^+ sofre desproporcionamento em água e, em consequência, só existe em compostos sólidos insolúveis ou em complexos. Os íons Cu^{3+} são oxidantes tão fortes que conseguem oxidar a água. Assim só ocorrem quando estabilizados como complexos ou como compostos insolúveis (Lee, 1997).

Para o cobre o estado de oxidação (+2) é o mais estável e o mais abundante. O íon hidratado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ forma-se quando o hidróxido ou carbonato são dissolvidos num ácido, ou quando CuSO_4 ou $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ são dissolvidos em água (Lee, 1997).

A descoberta do cobre remonta a tempos pré-históricos, sendo descoberto há mais de 6000 anos em Chipre. O nome do metal vem do latim cuprum e do grego kypros, nome da deusa Vênus, que tinha na ilha de Chipre um dos seus templos mais famosos.

Apresenta cor vermelha característica, sendo um metal muito duro, tenaz, e ao mesmo tempo de extrema maleabilidade, podendo reduzir-se a lâminas tênues e a fios de extrema finura. É bom condutor de calor e de eletricidade (Segurado, 1914).

O cobre era utilizado por civilizações ancestrais, como a egípcia, juntamente com o ouro e o ferro. Os principais depósitos de cobre da antigüidade estavam localizados no Sinai, na Síria, no Afeganistão, em Chipre, na Macedônia, na Ibéria e na Europa Central. Em liga com o estanho forma o bronze, que marcou o fim da Idade da Pedra (UFRJ/IF, 2000).

O cobre está bastante distribuído por toda a Terra, sendo particularmente comum encontrá-lo combinado com ferro, carbono e oxigênio. São conhecidas mais de uma centena e meia de minerais de cobre, sendo que os minerais com maior interesse comercial são a calcocita (Cu_2S), que possui 79,8 % de cobre, e a calcopirita (CuFeS_2) com 34,5 % (UFRJ/IF, 2000).

A indústria de cobre atualmente tem se deparado com alguns problemas devido à substituição do metal por outros materiais como o alumínio, o aço ou os plásticos. Suas principais características são apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Características físico-químicas do cobre (Ruben, 1970)

<i>Propriedade</i>	
Classificação periódica	Metal de Transição - Grupo I B
Número atômico	29
Massa Atômica	63,59
Densidade a 20 °C (g/cm^3)	8,96
Ponto de fusão (°C)	1083
Ponto de ebulição (°C)	2595
Forma cristalina	cúbica de faces centradas
Número de valência	1, 2
Configuração eletrônica externa	$(3d^{10}) 4s^1$

2.3.2.2. Ferro

O ferro é o metal mais utilizado dentre todos os metais e a fabricação do aço é de extrema importância em todo o mundo. Para as plantas e os animais, o ferro é o elemento mais importante dentre os metais de transição. Sua importância biológica reside na variedade de funções que seus compostos desempenham. Destacando-se, o transporte de elétrons em plantas e animais (citocromos e ferredoxinas), o transporte de oxigênio no sangue de mamíferos (hemoglobina), o armazenamento e absorção de ferro (ferritina e transferrina) e como componente da nitrogenase (a enzima fixadora de nitrogênio das bactérias) (Lee, 1997).

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo sua quantidade menor apenas que o de O, Si e de Al.

Como principais minérios de ferro tem-se a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a siderita (FeCO_3), sendo os mais facilmente encontrados na Natureza a pirita (FeS_2) e a ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), não sendo no entanto adequados à extração do metal.

As principais características do ferro são apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Características físico-químicas do ferro (Ruben, 1970)

<i>Propriedade</i>	
Classificação periódica	Metal de Transição - Grupo VIII B
Número atômico	26
Massa Atômica	56
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	7,87
Ponto de fusão (°C)	1535
Ponto de ebulição (°C)	2750
Forma cristalina	cúbica de faces centradas
Número de valência	1, 8
Configuração eletrônica externa	(3 d ⁶) 4 s ²

Os estados de oxidação do ferro variam de acordo com os compostos, desde -2 a +6. Os principais estados de oxidação do Fe são (+ 2) e (+ 3). O ferro (+ 2) é a espécie mais estável e existe em solução aquosa (Lee, 1997).

2.3.2.3. Utilização de metais pesados em processos industriais

Muitos processos industriais aplicam metais pesados na transformação da matéria prima. A utilização destes elementos em alguns processos pode ser vista na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Utilização de metais pesados em alguns tipos de indústrias
(Brandwein e Brookman, 1982)

<i>Indústria</i>	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Polpa e papel		x	x	x	x	x		x
Petroquímica e produtos orgânicos	x	x		x	x		x	x
Álcalis, cloro e prod. Inorgânicos	x	x		x	x		x	x
Fertilizantes	x	x	x	x	x		x	x
Refinaria de petróleo	x	x	x		x	x		x
Aço	x	x	x	x	x	x	x	x
Metais não ferrosos	x	x	x	x	x			x
Motores de veículos	x	x	x	x		x		
Vidro, cimento e amianto		x						
Produtos têxteis		x						
Curtimento de couro		x						
Geração de energia		x						x

O **cobre** é um bom condutor de eletricidade e metade da produção mundial é empregada na fabricação de cabos elétricos e contatos elétricos. Sua alta condutividade, boas propriedades de trabalho mecânico e de liga e a facilidade de sofrer soldagem fazem com que tenha grande aplicação industrial (Dreisbach, 1975; Clark, 1970).

Sua alta condutividade térmica confere-lhe aplicação em radiadores de automóveis, cabeças de cilindros de motores, utensílios de cozinha, destilarias, indústrias químicas e fornalhas. O elemento de liga mais comum, o zinco, aumenta a resistência mecânica, a ductibilidade, diminui o custo e a densidade, baixa o ponto de fusão, porém, diminui sua resistência a corrosão. O termo latão se manteve relacionado às ligas cobre-zinco e o termo bronze é empregado não somente para designar as ligas cobre-estanho como também muitas outras ligas de cobre (Cottrell, 1976).

O **cromo**, que é um metal altamente reativo, vem sendo bastante utilizado em processamentos metalúrgicos, principalmente na obtenção do aço inoxidável, nos processos químicos para obtenção do ácido crômico e dos cromatos e na elaboração de conservantes para madeira e fungicidas.

Os cromatos são usados para a oxidação de alguns materiais orgânicos, na purificação de produtos químicos, na oxidação inorgânica e na produção de pigmentos. Uma grande quantidade de ácido crômico é utilizada em processos de eletro galvanização. O dicromato é convertido a sulfato crômico para o processo de curtimento de peles (Ajmal, Rao e Siddiqui, 1996; World Health Organization, 1988).

Os sais de cromo ocupam lugar de destaque entre os curtentes de origem mineral. São utilizados pelos curtumes para converter o colágeno, que é o principal componente da pele, em substância imputrescível, o couro, que recebe o nome de “wet-blue”. No curtimento ao cromo é empregado de 2 a 3% de Cr_2O_3 (óxido de cromo III) sobre o peso da pele crua (Jost, 1990; Hoinacki, 1989; Hoinacki, Moreira e Kiefer, 1994).

O **níquel** encontra emprego na fabricação de ligas e deposição galvânica sobre outros metais. Com o ferro, forma o aço inoxidável e, ligado ao cobre, produz ligas conhecidas como wolff, prata alemã ou cobre-níquel. O níquel metálico pode ser usado como catalisador, sendo bastante utilizado na hidrogenação de óleos vegetais (Segurado, 1914).

Além de seu uso como um agente ligante no aço inoxidável, o níquel possui muitas outras aplicações. É um componente de tintas condutivas usadas para imprimir tábuas de circuitos eletrônicos, catalisador em processos químicos e é um elemento importante dos diodos de muitos tipos de baterias recarregáveis.

Em quase todos os lugares do mundo o níquel está contribuindo para a qualidade de vida. A cada ano são consumidas quase um milhão de toneladas de níquel no mundo e, esta demanda, mantém-se crescendo a uma taxa anual de cerca de 3 % (INCO, 2000).

2.4. Biossorção

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

A biossorção compreende a ligação de metais à biomassa por um processo que não envolva energia metabólica ou transporte, embora tais processos possam ocorrer simultaneamente quando biomassa viva for usada, pois a biossorção pode ocorrer com biomassa viva ou morta (Tobin, White e Gadd, 1994).

Apesar de todo material biológico ter uma habilidade biosortiva, a aplicação industrial da biossorção tem sido principalmente direcionada a sistemas microbianos, incluindo bactérias, algas, fungos e leveduras (Gadd, 1990).

2.4.1. Mecanismo de acumulação de metais por microrganismos

Segundo Veglio e Beolchini (1997), devido à complexidade da estrutura dos microrganismos, o processo de biossorção implica na existência de muitos caminhos para as células capturarem o metal.

Quando há dependência do metabolismo celular, a captação envolve o transporte ativo de metais através do envoltório celular para o interior da célula. Do contrário, os metais são capturados na superfície do microrganismo.

De acordo com o sítio onde o metal é removido, a biossorção pode ocorrer conforme a classificação apresentada a seguir.

Processo de acumulação extracelular, que é a sorção na superfície da célula acompanhada de precipitação e acumulação intracelular (Muraleedharan, Iyengar e

Venkobachar, 1991). Este último processo depende do metabolismo celular e toma lugar nas células viáveis. Normalmente isto se associa com o sistema de defesa de microrganismos os quais reagem na presença de metais tóxicos. Neste caso, a bioissorção não é imediata, é um processo lento (Veglio e Beolchini 1997).

No caso em que ocorrem interações entre o metal e os grupos funcionais presentes na superfície celular, baseada na adsorção química, troca iônica e complexação, tem-se uma sorção na superfície da célula, onde às vezes não depende do metabolismo (Veglio e Beolchini 1997).

A parede celular da biomassa microbiana é composta principalmente por polissacarídeos, proteínas e lipídeos que oferecem abundantes grupos funcionais para se ligarem com os íons metálicos tais como grupos carboxilas, fosfatos, hidroxilas, sulfatos e grupos amino. O fenômeno físico-químico na bioissorção metálica é um mecanismo não dependente do metabolismo celular, é relativamente rápido e pode ser reversível permitindo a dessorção e re-uso da biomassa.

Quando há a precipitação, a classificação não é única, podendo ocorrer a precipitação do metal na solução ou na superfície celular. O microrganismo, na presença do metal tóxico, pode produzir compostos que favorecem a precipitação das espécies metálicas, convertendo num mecanismo dependente. Além disso, a precipitação pode acontecer pela interação do metal com grupos funcionais presentes na superfície celular.

Nas Figuras 2.1 e 2.2 pode-se observar um esquema da classificação dos mecanismos de bioissorção.

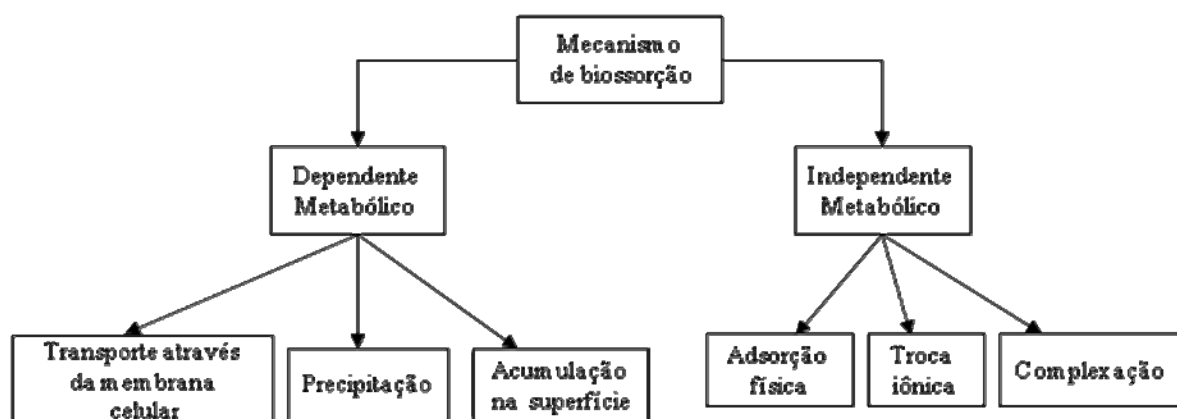


Figura 2.1: Mecanismo de bioissorção: classificação de acordo com a dependência do metabolismo celular (Veglio e Beolchini, 1997)

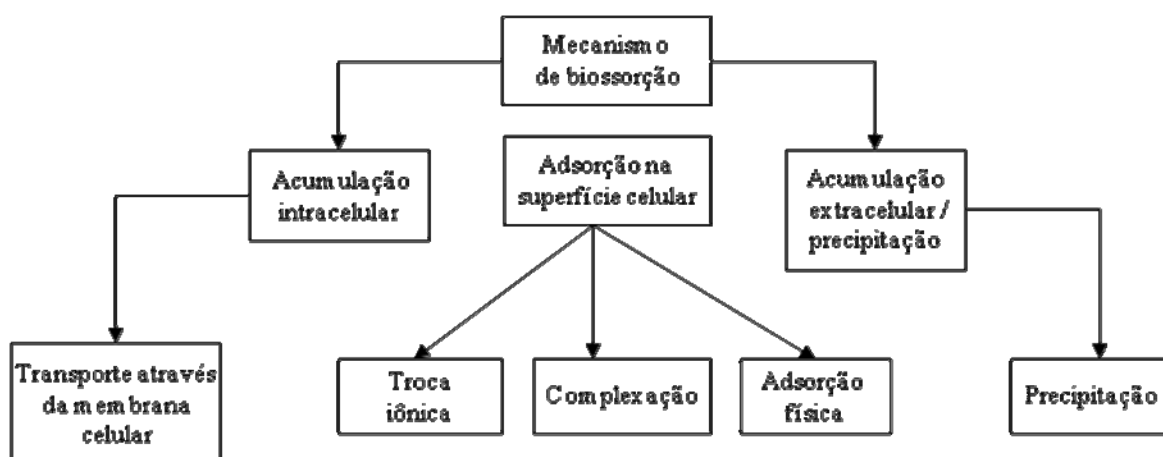


Figura 2.2: Mecanismo de bioadsorção: classificação de acordo com o sítio onde o metal é removido (Veglio e Beolchini, 1997)

Transporte através da membrana celular

Como se mencionou anteriormente, este é um fenômeno associado com o metabolismo celular. A toxicidade dos metais não permite trabalhar com altas concentrações, por isso o processo é dificilmente estudado e empregado. O mecanismo exato é difícil de ser identificado, pois o metal é transportado através da membrana celular e pode sofrer o mesmo processo que os metais essenciais tais como o potássio, magnésio e sódio (Veglio e Beolchini, 1997).

Adsorção

Dentre os mecanismos anteriormente mencionados, o mais comum para a explicação do fenômeno de bioadsorção é a adsorção.

A adsorção é um processo no qual substâncias solúveis presentes em solução são captadas em uma interface apropriada, ou seja, há uma transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluida para uma fase sólida. Em geral, a adsorção inclui a acumulação de moléculas de soluto em uma interface, neste caso, líquido-sólido (Tobin, White e Gadd, 1994).

Se a adsorção ocorre, implica que os sítios ativos devem estar livres para aceitar íons metálicos. Basicamente, dois tipos de interações podem existir entre o bioadsorvente e os íons metálicos; interações do tipo covalente e do tipo iônico

Dependendo da energia de adsorção o processo pode ser classificado em termos químicos como fisissorção e quimissorção (Pumpel e Schinner, 1997).

Sorção física: deve-se a forças intermoleculares, possui uma energia de adsorção menor do que 10 kcal/mol, pode-se dizer que é um processo de natureza reversível e pouco seletivo.

Sorção química: basicamente se deve a interações interatômicas de curto alcance, 1-2 Å, a energia de adsorção é maior do que 10 kcal/mol, pode não ser reversível.

Troca iônica

Em geral, a troca iônica ocorre em todas as dimensões do sólido polimérico. Os compostos com cargas positivas, cátions, ou negativas, ânions, presentes na fase fluida, deslocam íons não semelhantes com o mesmo tipo de carga que inicialmente se encontravam na fase sólida. O trocador iônico contém permanentemente pares iônicos (Volesky, 1990).

Na parede celular dos microrganismos encontram-se polissacarídeos que são basicamente blocos que contêm os ânions e cátions responsáveis pela troca iônica.

Neste mecanismo não é necessário que os sítios ativos para a biossorção estejam livres, pelo contrário, este é baseado na troca de íons com diferentes afinidades pelo bioadsorvente. Existem íons de maior e menor afinidade que se encontram ligados ao bioadsorvente. Dependendo das condições do meio, o íon de maior afinidade é capaz de trocar de posição com o íon do sítio ativo, realizando-se assim a troca de íons. Igualmente na adsorção, podem apresentar-se dois tipos de interações, tanto covalentes como iônicas, entre a biomassa e o metal.

Complexação e precipitação

A remoção do metal da solução pode ocorrer através da formação de um complexo na superfície da célula depois da interação entre o metal e grupos ativos (Veglio e Beolchini, 1997). Este mecanismo envolve a coordenação de um íon metálico com um grupo funcional da parede celular como, por exemplo, o ácido carboxílico. Este fenômeno pode trocar os estados de oxidação dos metais tanto para torná-los solúveis como insolúveis. Na Figura 2.3 se apresenta a complexação de um íon metálico mediante um ácido carboxílico.

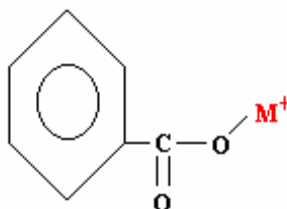


Figura 2.3: Formação de um complexo entre um ácido carboxílico e um íon metálico (Vásquez, 1995)

Quelação

É baseado na existência de um agente quelante, o qual é um composto que tem a facilidade de ter dois átomos diferentes coordenados com o íon metálico, facilitando a formação de um semi-anel que seqüestra o íon de interesse. Alguns exemplos de agentes quelantes são: citrato de sódio, politrifosfato de sódio, NTA e EDTA. Na Figura 2.4 tem se a formação de um anel entre um grupo carboxílico, uma hidroxila e um íon metálico.

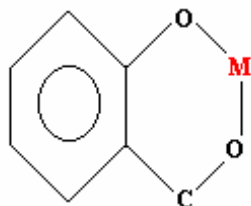


Figura 2.4: Formação de um quelato entre uma hidroxila, um grupo carboxílico e um íon metálico (Vásquez, 1995)

2.4.1.1. Acumulação extracelular/precipitação

A remoção de metais por polissacarídeos extracelulares tem sido muito estudada. O aprisionamento físico de metais precipitados na matriz polimérica e a complexação de espécies solúveis por constituintes carregados dos polímeros são formas importantes de remoção de metais. Embora os polímeros microbianos sejam constituídos principalmente de polissacarídeos neutros eles podem também conter compostos tais como ácido urônico, hexoaminas e fosfatos, que podem, por sua vez, complexar íons metálicos. Como os polissacarídeos excretados pelos diferentes microrganismos diferem em composição, as propriedades de ligação com metais também diferem de acordo com as espécies microbianas. As condições do crescimento microbiano também influenciam significativamente a composição destes polissacarídeos afetando a remoção de metais. Uma vez que os polímeros são produzidos, a remoção de metais por este mecanismo é provavelmente um fenômeno passivo, não requerendo a participação dos organismos vivos. Entretanto, alguns trabalhos indicam que a síntese destes polímeros é induzida pela presença dos metais tóxicos (Muraleedharan, Iyengar e Venkobachar, 1991).

2.4.1.2. Sorção na superfície celular ou complexação

Uma maneira comum pela qual os microrganismos resistem aos metais tóxicos na natureza é acumulando-os em sua superfície. A acumulação permite à célula funcionar normalmente mesmo na presença de elevadas concentrações de metais tóxicos no ambiente. Em alguns casos, as células podem excretar produtos metabólicos tais como H_2S ou H_2O_2 que podem precipitar os metais como sulfetos ou óxidos, gerando substâncias inofensivas. Esta deposição extracelular pode depender também da produção celular de exopolímeros ácidos (negativamente carregados) capazes de ligar e concentrar cátions metálicos extracelularmente (Ghiorse, 1986).

Em geral, a acumulação superficial é o resultado de reações de complexação/troca iônica entre íons metálicos e os constituintes receptivos carregados da parede celular. Como a biossorção é uma reação físico/química entre os íons metálicos carregados positivamente e grupos aniônicos da superfície celular, espera-se que a biossorção metálica seja fortemente influenciada pelas condições experimentais tal como pH, que afeta a especificidade do metal e grupos reativos. Além disso, é possível que os grupos receptivos do biossorvente sejam específicos a certos metais. A presença de certas enzimas na membrana celular dos microrganismos pode também levar à precipitação de metais pesados (Muraleedharan, Iyengar e Venkobachar, 1991).

2.4.1.3. Acumulação intracelular

A retenção de íons metálicos por mecanismos dependentes do metabolismo é geralmente um processo mais lento que a biossorção, embora quantidades maiores de metal possam ser acumuladas em alguns microrganismos. O transporte de íons metálicos para dentro das células microbianas é inibido por baixas temperaturas, inibidores metabólicos e ausência de uma fonte de energia. As taxas de retenção são influenciadas pelo estado metabólico das células e pela composição do meio externo.

Os sistemas de transporte encontrados nos microrganismos variam em especificidade, e tantos elementos essenciais como não-essenciais podem ser captados. A maioria dos mecanismos de transporte metálico parece se basear no gradiente eletroquímico de prótons através da membrana celular, que tem um componente químico (o gradiente de pH) e um componente elétrico (o potencial da membrana), cada um dos quais podendo conduzir o

transporte de solutos ionizados através das membranas. Em vários organismos, como fungos filamentosos, o transporte pode não ser um componente significativo na retenção total. Além disso em alguns casos, a retenção intracelular pode ocorrer por difusão, particularmente onde efeitos tóxicos levam a mudanças na permeabilidade da membrana. Depois de captados dentro das células, os metais podem ser depositados e/ou convertidos em formas mais inócuas por ligação ou precipitação (Gadd, 1990).

Embora nem todos os bio sorventes potencialmente aplicáveis tenham sido sistematicamente examinados, muitas evidências têm levado à identificação da troca iônica como o principal mecanismo da bio sorção de metais. Esta hipótese foi formulada a partir de estudos que revelaram uma diminuição da bio sorção de cátions metálicos à medida que o pH diminuía de 6 para 2,5. Como muitos metais precipitam em $\text{pH} > 5,5$, inicialmente considerou-se que em altos valores de pH os metais poderiam se acumular dentro das células e em capilaridades da parede celular por um mecanismo combinado de sorção-microprecipitação. Entretanto, experimentos realizados em batelada sem ajuste de pH revelaram que a sorção de metais pesados em biomassa tratada com ácido causou um decréscimo do pH da solução. A partir desses resultados a hipótese de troca iônica entre prótons e metais pesados foi formulada.

Outros estudos revelaram que biomassas pré-tratadas com soluções de cálcio e sódio liberavam cátions desses dois metais na solução à medida que retinham zinco e chumbo, e a quantidade de metais retidos e liberados era aproximadamente igual. Portanto, metais pesados são bio sorvidos de soluções aquosas predominantemente por troca iônica com os contra-íons presentes na biomassa (Kratovichil e Volesky, 1998).

2.4.1.4. Avaliação do desempenho da sorção

O desempenho da sorção de um metal por um determinado bio sorvente depende de alguns fatores. Além da presença de outros íons (que poderiam competir pelos mesmos sítios de ligação), bem como de materiais orgânicos em solução (atuando como agentes complexantes) e de produtos metabólicos da célula em solução (que poderiam causar precipitação do metal), o pH, a temperatura, a concentração do metal e as condições de biomassa (se viva ou morta, quantidade, tamanho, pré-tratamentos) podem afetar sua capacidade de sorção.

Uma comparação quantitativa de dois diferentes sistemas de sorção só pode ser realizada nas mesmas condições de concentração de equilíbrio (final). Qualquer outra comparação conduz a um erro e pode somente servir como uma comparação qualitativa, freqüentemente usada para uma seleção rápida.

2.4.1.4.1. Efeito do pH

O valor do pH da solução é um dos fatores que mais afeta a sorção de metais pesados. Segundo Kuyucak e Volesky (1988) a sorção aumenta com o aumento do valor de pH, devido ao aumento da densidade de carga negativa na solução, gerando sítios ativos para interação com o metal pesado. A exceção é feita para íons metálicos presentes como espécies aniônicas, onde a biossorção é favorecida pelo decréscimo do valor do pH.

Além de mudar o estado dos sítios da ligação metálica, valores extremos de pH, como os usados na regeneração (dessorção), podem danificar a estrutura do material biossorvente. O pH afeta também a especificidade do íon metálico na solução, uma vez que ocorre um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento do pH. Isto pode impor limitações na faixa de pH viável para o estudo da biossorção. Como a adsorção não depende somente da atração do sorbato pela superfície do sólido, mas também do comportamento liofóbico (a sorção aumenta com o decréscimo da solubilidade), para a maioria dos metais isto significa que a adsorção aumenta com o aumento do pH. Por outro lado, valores muito altos do pH, que causam precipitação dos complexos metálicos, devem ser evitados durante experimentos de sorção, pois a distinção entre sorção e precipitação na remoção metálica seria difícil (Schiewer e Volesky, 1995).

2.4.1.4.2. Influência da temperatura

A biossorção não é necessariamente uma reação exotérmica como as outras reações de adsorção física. A faixa de temperatura para a biossorção é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70 °C e é função do tipo de biossorvente utilizado. Os estudos realizados têm demonstrado que na faixa de 5 a 35 °C a temperatura exerce pouco efeito sobre a biossorção em meio aquoso (Tsezos e Volesky, 1981; Aksu e Kutsal, 1991; Kuyucak e Volesky, 1989a).

2.4.1.4.3. Influência da concentração do metal

Um dos fatores mais importantes que influenciam na remoção metálica é a concentração do metal pesado presente na solução. Bioissorção pode ser aplicada em uma ampla faixa de concentração metálica. Com o aumento da concentração metálica de equilíbrio, a capacidade de bioissorção (mg de metal por grama de biomassa) aumenta e a eficiência de bioissorção diminui (Sandau *et al*, 1996). A capacidade de sorção é limitada pelo número de sítios ligantes na biomassa. Para baixas concentrações do metal pesado, como ocorre em águas de produção da indústria de petróleo, são necessárias pequenas concentrações de biomassa para atingir a capacidade máxima de remoção metálica (Barros Júnior, 2001).

2.4.1.4.4. Influência das condições de biomassa

A redução do tamanho das partículas em sistemas de adsorção e/ou troca iônica, em geral, favorece a transferência de massa em função do aumento da área de transferência e da redução do caminho a ser percorrido pelo íon até o sítio de troca e/ou adsorção presente no interior do bioissorvente.

Leusch, Holan e Volesky (1995) observaram até maiores capacidades de bioissorção de cádmio, cobre, níquel chumbo e zinco, com algas marinhas do tipo *Sargassum fluitans* e *Ascophyllum nodosum*, com o aumento do tamanho da partícula bioissorvente. Este comportamento pode indicar uma possível destruição dos sítios pelo método utilizado na redução do tamanho da partícula bioissorvente.

2.4.1.5. Isotermas de bioissorção

A captura de espécies metálicas pode ser quantitativamente calculada a partir das isotermas em experimentos de bioissorção, similares aos utilizados com carvão ativado.

O equilíbrio é estabelecido através do contato entre a solução carregada de espécies metálicas e o bioissorvente, a uma dada temperatura. Uma certa quantidade da espécie adsorvida pelo material bioissorvente encontra-se em equilíbrio com seu resíduo livre na solução. As informações relativas à isoterma são apresentadas em um gráfico de remoção do

metal pelo bioissorvente (em peso/peso ou moles/peso) contra a concentração residual (peso/volume), conforme mostrado na Figura 2.5.

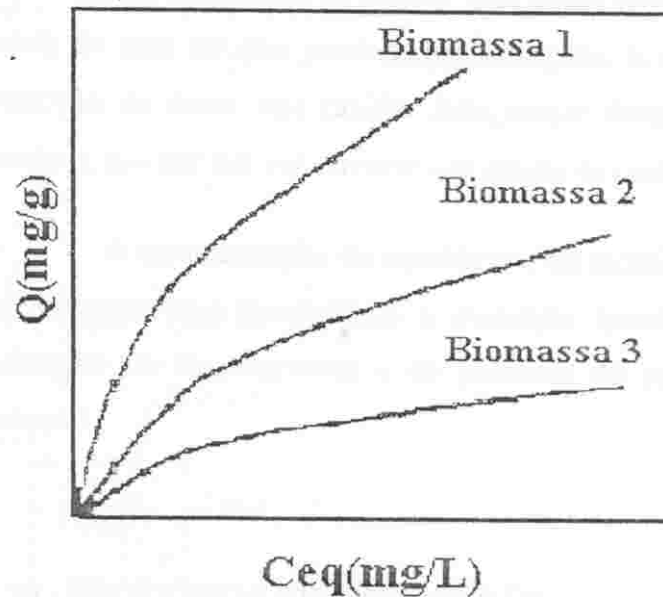


Figura 2.5: Isotermas de equilíbrio

A capacidade de remoção Q (mg/g) é dada pela equação:

$$Q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{M}$$

Sendo:

Q → quantidade de metal removido (mg metal/g de bioadsorvente)

V → volume da solução carregada com o metal de interesse

C_0 → concentração inicial do metal na solução

C_{eq} → concentração residual de metal na solução final

M → massa do bioissorvente

A concentração final (C_f) é função da quantidade de bioadsorvente utilizada. Os dados de Q são plotados contra C_f num diagrama representativo das isotermas de adsorção. A capacidade máxima de captura de metais é uma das características mais importantes do bioissorvente, pois dela depende a eficiência de remoção do processo de bioissorção.

A forma da isoterma é igualmente importante. Por exemplo: isotermas que se apresentam íngremes a partir da origem, com baixas concentrações residuais do material a ser adsorvido são altamente desejáveis por indicar uma alta afinidade do adsorvente com o soluto (Volesky, 1990).

Além dos estudos sobre o equilíbrio do processo, é importante também determinar a cinética de bioadsorção de metais, para então estabelecer o tempo de remoção do soluto, a partir de uma solução previamente carregada. É interessante e desejável que o tempo de remoção do metal seja rápido. Este tempo determinará o tamanho do equipamento de contato, que por sua vez envolve um estudo de custos e de viabilidade de processo.

A caracterização do equilíbrio e da cinética do processo de bioadsorção são muito importantes, pois possibilitam a avaliação quantitativa e qualitativa da capacidade de adsorção do bioadsorvente e do processo de remoção de metais dissolvidos em uma solução.

2.5. Algas marinhas

Algas marinhas são consideradas plantas fotossintéticas, compostas basicamente por clorofila e pigmentos acessórios, capazes de sintetizar as substâncias orgânicas, necessárias ao seu metabolismo normal (Volesky, 1990).

A classificação mais antiga e comum das algas marinhas foi baseada em sua coloração, e três classes principais foram reconhecidas, como sendo a classe das *clorofíceas*, *feofíceas* e *rodofíceas* (Boney, 1966).

As *clorofíceas* são as algas marinhas verdes, cuja parede celular contém basicamente celulose. Os principais pigmentos associados a essa classe encontram-se listados na Tabela 2.8 (Boney, 1966).

As *feofíceas* são as algas marinhas consideradas pardas, com sua coloração variando de marrom escuro a um marrom próximo de uma coloração verde oliva. Essa coloração se deve à presença de pigmentos tais como carotenos, fucoxantinas, conforme apresentado na Tabela 2.8, que mascaram os demais pigmentos existentes nas algas dessa classe. A parede celular contém basicamente alginas, fucoïdanas e celulose (Boney, 1966).

As *rodofíceas* são as algas marinhas de coloração avermelhada, embora que em campo assemelhem-se às algas verdes ou pardas. A cor vermelha é devido à presença dos pigmentos ficoeritrina, ficocianina. A parede celular das algas marinhas dessa classe contém basicamente ésteres poligalactoses e celulosas, sendo comum também a presença de carbonato de cálcio (Boney, 1966).

Tabela 2.8: Principais pigmentos constituintes de algumas classes de algas marinhas (Boney, 1966)

<i>Pigmentos</i>	<i>Clorofícea</i>	<i>Feofíceas</i>	<i>Rodofícea</i>
Clorofila a	***	***	***
Clorofila b	**	-	-
β -Caroteno	***	***	***
Luteína	***	*	**
Fucoxantina	-	***	-
r-fucoeritina	-	-	***
r-ficocianina	-	-	*

*** principal pigmento do grupo

** pigmento com menos de 50% do total de pigmentos existentes no grupo

* pigmento que constitui uma porção pequena do total de pigmentos existentes no grupo

- ausência de pigmento

Os constituintes da parede celular das algas marinhas indicam as principais diferenças entre as diversas classes de algas. A celulose é o constituinte básico da maioria das algas e está associada à pectina da parede celular, juntamente com outras substâncias, tais como a algina, a fucoidina e os ésteres poligalactoses-sulfatos. Estes consistem numa cadeia longa de polissacarídeos, aos quais estão associados diferentes resíduos de açúcares, a depender do tipo de alga marinha analisada. Em algumas algas marinhas verdes, a parte externa da parede celular consiste basicamente de pectina. O ácido algínico é muito encontrado em algas marinhas pardas e sua presença é função do *habitat* e das variações sazonais aos quais a alga marinha está sujeita. Em alguns tipos de algas marinhas pardas é comum também a presença de ácido fuccínico. Polissacarídeos de grande complexidade formam a parede celular das algas marinhas vermelhas, sendo que a galactose parece ser o principal resíduo de açúcar e as carragenas e agar, os principais constituintes da mucilagem que forma essa parede celular. É comum entre as algas marinhas vermelhas, a presença de substâncias calcáreas, depositadas em sua parede celular, associadas à camada de pectina, formada através de processos metabólicos que incluem a fotossíntese. Em alguns casos, a presença destes compostos calcáreos está associado à sobrevivência destas espécies em mares revoltos (Boney, 1966). Na Figura 2.6 estão apresentados alguns exemplos de moléculas presentes nas cadeias que compõem os colóides da biomassa algácea.

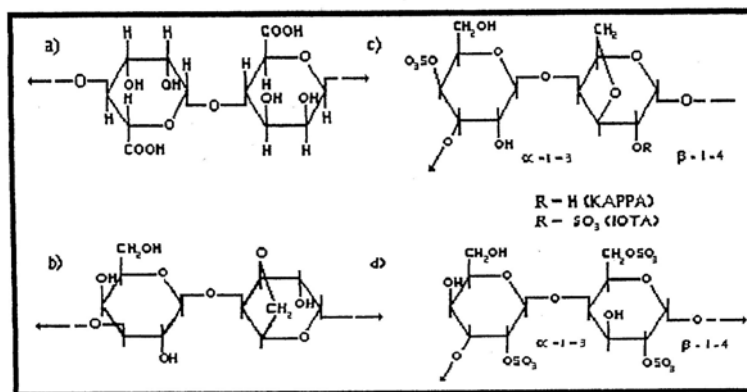


Figura 2.6: Moléculas presentes nas longas cadeias que constituem os colóides das algas marinhas (a) alginas; (b) galactana (agar-ágar); c) galactana (carragena iota ou kappa dependendo do radical); (d) galactana (carragena lambda) (Oliveira *et al*, 1992)

As algas marinhas podem ser usadas como bio sorventes nos processos de remoção de metais pesados em solução, tanto na sua forma natural, quanto na forma tratada quimicamente através de um processo de “crosslinking” (Leusch, Holan e Volesky, 1995).

O conhecimento da estrutura química do bio sorvente é essencial para modelar e prever o desempenho dos processos de bio sorção. Alguns metais ligam-se à biomassa através de ligações eletrostáticas, tais como Ca, Na (Crist *et al*, 1981), outros ligam-se através de ligações covalentes, como é o caso do Cu (Crist *et al*, 1981) e outros ainda estão associados através de reações de redox, como certos metais nobres, por exemplo, Au (Greene, Mcpherson e Darnall, 1986).

Os polissacarídeos estruturais presentes na parede celular das algas marinhas são os principais responsáveis pela captura de íons metálicos (Costa *et al*, 1995) e pela afinidade que estas estruturas químicas apresentam com determinados íons metálicos em solução. A adsorção dos compostos metálicos na superfície dos compostos polissacarídeos é decorrente das fortes ligações covalentes entre os íons disponíveis de cada composto. Segundo trabalho realizado por Siegel e Siegel (1973), a alga marinha verde *Vaucheria sp* possui cerca de 16 a 27% de proteínas. Os aminoácidos presentes nas proteínas fornecem grupos funcionais tais como os grupos amino e amido, o carboxílico e imidazol, que podem funcionar como sítios ativos na remoção de metais pesados. Segundo Crist *et al* (1981, 1992, 1994), os polissacarídeos da parede celular das algas marinhas dispõem de grupos aminos, grupos carboxílicos e grupos sulfatos, disponíveis para realizar ligações características de coordenação com íons metálicos.

Estes grupos funcionais são representados pelas estruturas químicas apresentadas na Figura 2.7.

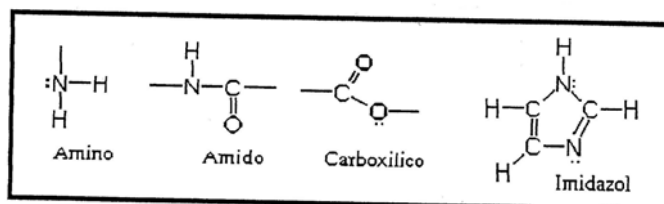


Figura 2.7: Grupos funcionais presentes em determinadas algas marinhas que funcionam como sítios ativos de remoção de metais pesados

2.6. Biossorção por algas

As populações de algas têm sido observadas há muito tempo como indicadores de balanços ecológicos e alterações nas condições nutricionais naturais, bem como de efeitos tóxicos de substâncias originadas de atividades humanas. As populações naturais de algas podem responder prontamente a qualquer alteração do ambiente e têm sido usadas para monitorar o grau de poluição num ambiente aquoso. Sob este aspecto, a interação algas-metais pesados tem sido tradicionalmente examinada.

A adsorção de metais por microrganismos é um fenômeno reversível. Os íons metálicos podem não só substituir prótons, bem como moléculas já ligadas.

O grande número de materiais biológicos, com diferentes estruturas, possibilita o uso de muitos tipos de biomassa no tratamento de soluções de metais pesados. No entanto, a biomassa de algas está sendo o material biológico mais usado na biossorção de metais. As algas *clorofíceas*, *rodofíceas* e *feofíceas* são as mais estudadas (Costa *et al*, 1995).

A biossorção de prótons por células de algas envolve dois processos: uma reação superficial rápida, seguida por um transporte lento através da parede e citoplasma. A interação entre uma grande quantidade de íons metálicos e espécies de algas tem características de um fenômeno de adsorção, através de atrações eletrostáticas dos íons metálicos positivos com sítios superficiais negativos, por exemplo, ânions carboxilatos (Crist *et al*, 1990).

O processo lento de biossorção de prótons, por sua estequiometria e relação da constante de velocidade com o cálcio liberado, pode representar a difusão do cálcio através de uma estrutura densa da alga como etapa determinante da velocidade. Diferenças nas constantes de velocidade para diferentes espécies de algas poderiam ser devidas a fatores

como porosidade, composição química, ou outros aspectos da microestrutura da parede celular (Crist *et al.*, 1990).

Embora muitos pesquisadores estejam tentando determinar o mecanismo de ligação de íons metálicos na superfície de algas é necessário determinar quais grupos químicos, presentes na parede celular das algas, são responsáveis pela ligação com diferentes íons metálicos.

Como os grupos carboxila, presentes na parede celular das algas, têm sido apontados como os principais responsáveis pela interação metal-alga, Gardea-Torresdey *et al.*, (1990) avaliaram a importância destes grupos na interação com cobre (II), alumínio (III) e ouro (II).

Este estudo foi realizado através da modificação química dos grupos carboxil (esterificação com metanol), que reduziria a disponibilidade de grupos carboxila para a complexação com o metal causando uma redução na ligação. Cinco diferentes espécies de algas foram usadas: a alga marinha vermelha *Cyanidium caldarium*, a alga verde *Chlorella pyrenoidosa*, a alga azul-verde *Spirulina platensis* e as algas marrons *Laminaria japonica* e *Eisenia bicyclis*.

Para o cobre e o alumínio as modificações provocadas na biomassa causaram um decréscimo na quantidade de metal ligado (que variava entre as espécies de algas), sendo que para o cobre o efeito foi mais pronunciado. Para o ouro, entretanto, a capacidade de ligação aumentou com a esterificação dos grupos carboxila.

Até a poucos anos, as pesquisas dos efeitos de metais pesados tóxicos sobre diferentes espécies de algas eram feitas principalmente levando em conta aspectos toxicológicos examinados em populações de algas vivas. Os efeitos do aumento de concentração de metais pesados, individuais ou combinados, sobre o crescimento e propagação das espécies de algas têm sido estudados junto com o poder de acúmulo destes metais em células de algas vivas. Entretanto, poucas informações estão disponíveis com respeito a acúmulo de metais por biomassa ou células de algas mortas.

Como a biomassa de algas representa um material natural, em muitos casos abundantes, a biomassa de algas mortas está sendo considerada como o material biossorvente do futuro. Alguns estudos indicaram que a biomassa de algas mortas pode mesmo ser mais efetiva na retenção e acúmulo de elementos metálicos que células e tecidos vivos, indicando mudanças na natureza da superfície celular em função da ausência de transporte ativo (Cossich, 2000).

Algumas algas marinhas indicaram capacidades expressivas de biossorção de metais. As algas marrons são particularmente viáveis para reter íons metálicos devido aos seus altos teores de polissacarídeos.

Algas marinhas marrons, como *Ascophyllum nodosum* e *Sargassum natans*, já vêm sendo usadas comercialmente como fontes de polissacarídeos (alginato e carragena) na indústria de alimentos. Elas também são usadas como indicadores biológicos de poluição por metais pesados. Além desses usos, vários estudos com estes tipos de macroalgas têm sido realizados para verificar o potencial destas algas em se ligar e remover metais pesados de soluções industriais e resíduos líquidos, estudos estes que já indicam que a biomassa destas algas oferece excelentes propriedades biossorbentes (Volesky e Holan, 1995).

Caracterização do fenômeno biossorbitivo

A Figura 2.8 mostra a superfície de *Sargassum* sp. não carregada, ou seja, antes dos experimentos de biossorção, através da Microscopia Eletrônica de Varredura, para avaliar a superfície de *Sargassum* sp. in natura, mostrando uma parede celular não carregada em metais pesados.

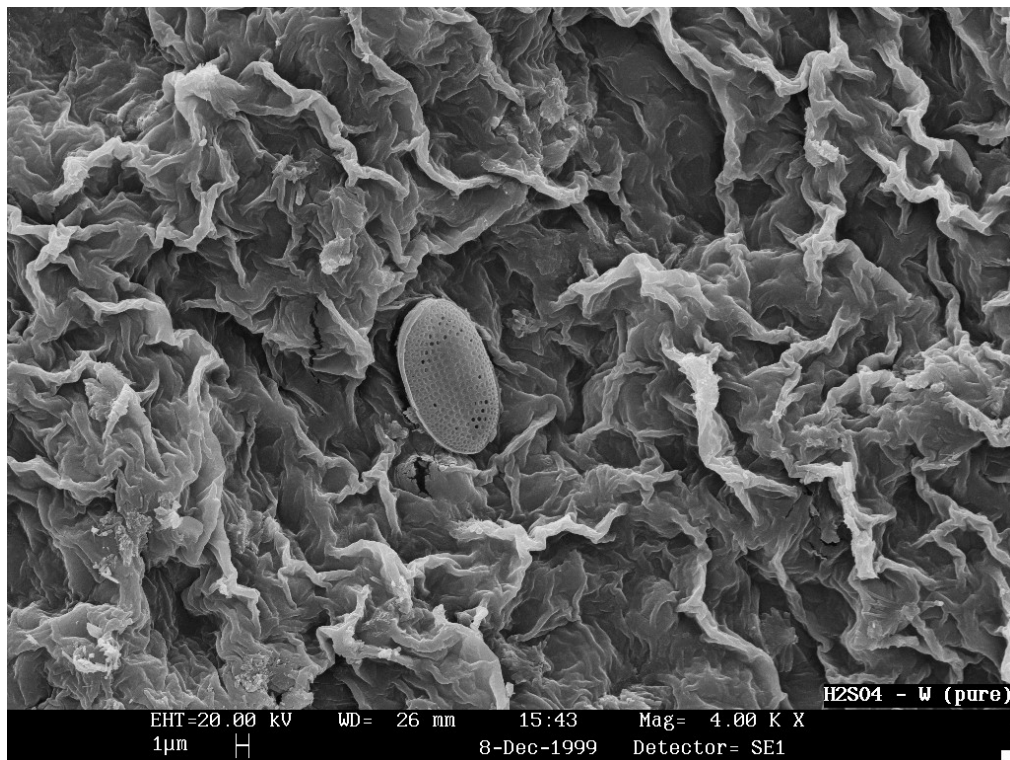


Figura 2.8: Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando a superfície da macroalga *Sargassum* sp. in natura não carregada (Sobral et al., 2006)

2.7. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é empregado para se obter as melhores condições operacionais de um sistema sob estudo, realizando-se um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização do processo. O planejamento fatorial determina que fatores têm efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores. Também, o planejamento fatorial permite medir as interações entre diferentes fatores. Essas interações são a principal componente de muitos processos de otimização. Sem o uso de planejamentos fatoriais de experimentos, importantes interações de fatores não são detectadas e a otimização máxima do sistema pode levar mais tempo para ser alcançada.

No planejamento fatorial precisa-se inicialmente especificar os níveis, ou seja, os valores dos fatores que irão ser utilizados nos experimentos. Neste tipo de planejamento é necessário a elaboração de diversos experimentos para todas as possíveis combinações de níveis. O principal objetivo do planejamento fatorial é relacionar empiricamente as variáveis dependentes (respostas) com as variáveis independentes (variáveis de entrada), além de se poder determinar estatisticamente o efeito de cada variável na(s) resposta(s) desejada(s).

O planejamento experimental fatorial tem como ponto de partida fixar o número de níveis para cada uma das variáveis de entrada, com isso, é necessário realizar ensaios com todas as possíveis combinações. Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2001) para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, isto é, para impedir que erros atípicos sejam obrigatoriamente associados a determinadas combinações de níveis, a partir das repetições realizadas pode-se obter uma estimativa do erro experimental.

Como um dos objetivos do planejamento experimental fatorial é executar o mínimo de ensaios e determinar inicialmente as variáveis de entrada com significativa influência ou não sobre a resposta, é necessário fazer primeiramente um planejamento fatorial de dois níveis para cada fator. Costuma-se identificar os níveis como superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente. De acordo com Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2001), se n fatores estão contidos no estudo, o planejamento fatorial necessitará da realização de 2^n ensaios diferentes, cobrindo todas as combinações possíveis.

CAPÍTULO 3
ESTADO DA ARTE

3. ESTADO DA ARTE

A aplicação da biomassa na remoção de metais pesados começou a ser estudada na década de 70. Essa técnica vem sendo estudada, sobretudo em efluentes. Os primeiros estudos visam o conhecimento da cinética de bioadsorção e da identificação dos parâmetros que influenciam o processo. Os ensaios foram inicialmente realizados de forma descontínua e em nível de bancada. A diversidade dos metais pesados analisados foi se ampliando, as técnicas melhorando, o conhecimento do processo se aprofundando e a utilização de colunas foi sendo incorporada aos estudos da bioadsorção para remoção de metais pesados de efluentes.

Sharmad e Fourest (1993) estudaram a influência do pH e da temperatura na remoção de cromo hexavalente, Cr (VI), através do processo de bioadsorção em batelada utilizando como bioadsorvente turfa, para uma faixa de concentração de 4 a 40 g/L. Observaram que o processo de remoção é altamente dependente do pH, sendo que os melhores resultados foram obtidos numa faixa de pH entre 1,5 a 3,0. Para valores mais baixos de pH uma fração considerável do Cr (VI) reduz-se a Cr (III), provocando uma queda na capacidade de remoção, devido à pouca afinidade do Cr (III) com a turfa em soluções muito ácidas. Observaram ainda que soluções contendo baixas concentrações de Cr (VI) possuem uma capacidade de remoção mais rápida e mais eficiente quando comparada a soluções altamente concentradas. Um aumento na temperatura de 25 °C para 40 °C dobrou a capacidade máxima de remoção do cromo. Com base em seus resultados, eles concluíram que a adsorção de cromo em turfa é uma reação de quimisorção, com fortes ligações entre os íons de cromo e os sítios ativos da turfa.

Volesky e Prasetyo (1994) estudaram a remoção do cádmio em colunas contendo três diferentes espécies de algas marinhas marrons e obtiveram uma remoção de cerca de 99,9% do metal. Eles realizaram ensaios em uma coluna de leito fixo, analisando parâmetros operacionais, tais como a altura do leito de biomassa, o fluxo de solução carregada com metais e o pH. A estimativa dos parâmetros importantes de projeto, que caracterizam o desempenho do bioadsorvente na coluna foi realizada com base no modelo clássico de Bohart e Adams, cuja hipótese básica é admitir que a cinética de reação seja de primeira ordem.

Foi observado em estudos recentes realizados, por Crist *et al* (1994) e Fourest e Volesky (1996), que o principal mecanismo do processo de bioadsorção através de algas marinhas é a troca iônica. Isso possibilita o desenvolvimento de novos modelos capazes de

predizer com sucesso não apenas os ciclos de adsorção e dessorção, mas também a influência das cadeias iônicas na ligação dos metais na estrutura do bioissorvente.

Costa *et al.* (1995) trabalharam com algas marinhas marrons do tipo *Sargassum sp* na remoção de cádmio de um efluente de indústria brasileira mínero-metalúrgica e obtiveram um alto teor de remoção de espécie metálica. No entanto, observaram que a presença de cálcio, em alta concentração no percolado provocou uma redução na capacidade de remoção de metais da biomassa.

Rapoport e Muter (1995) realizaram experimentos de bioissorção de Cr (VI) em diferentes espécies de leveduras desidratadas e não desidratadas e observaram que a cinética de adsorção é dependente da concentração inicial de Cr (VI). Verificaram que células desidratadas apresentam melhor capacidade de remoção, pois removem a mesma quantidade de Cr (VI) num tempo consideravelmente menor. Constataram que a cinética de adsorção depende da temperatura de incubação, sendo que a melhor remoção ocorreu a 45 °C. Observaram, ainda, que diferentes espécies de leveduras apresentam capacidades diferentes de remoção e por fim afirmaram que a superfície da *Saccharomyces cerevisiae* é influenciada pelo processo de desidratação-hidratação, através das variações observadas na organização estrutural de componentes protéicos e do aumento de eletronegatividade da parede celular.

Kratochvil, Fourest e Volesky (1995) avaliaram a capacidade de remoção do cobre a partir de uma solução de concentração de 35 mg/L e pH 5 em coluna de leito fixo pela biomassa nativa e protonada da alga marinha *Sargassum fluitans*. A vazão volumétrica de alimentação foi de 10 cm³/min. A coluna utilizada apresentava as seguintes dimensões: 2,5 cm de diâmetro e 50 cm de altura, a altura do leito preenchido pela biomassa foi de 38 cm. A capacidade de remoção do íon cobre pela biomassa nativa e protonada foi de 0,966 mmol/g e 0,850 mmol/g, respectivamente.

Sag e Kutsal (1996a) observaram que microrganismos removem íons de metais pesados através de diferentes processos tais como bioissorção pela parede celular, remoção através do transporte dos íons metálicos até o citoplasma, reações de oxi-redução, entre outros. Alguns destes processos podem envolver microrganismos vivos. A cinética de remoção de metais pesados por organismos vivos envolve dois estágios principais, sendo o primeiro referente à remoção passiva, rápida e reversível, e o segundo referente à remoção ativa, mais lenta e relacionada à atividade metabólica (Ting, Lawson e Prince, 1991; Brady e Duncan, 1994).

Sag e Kutsal (1996b) avaliaram a bioissorção competitiva entre os íons cromo(VI)/ferro(III) e cromo(VI)/cobre(II) pela biomassa do fungo *Rhizopus arrhizus*. Para o

sistema cromo/ferro, tanto o cromo como o ferro foram mais efetivamente adsorvidos em pH 2,0. A capacidade de sorção de cromo e de ferro foi reduzida pela presença de concentrações crescentes de cada um dos metais. O modelo de Langmuir não-competitivo ajustou bem os dados experimentais obtidos no sistema de um único íon, tanto para o cromo como para o ferro. Para o sistema multi-componente, o modelo competitivo de Langmuir mostrou-se consistente com os resultados obtidos. Para o sistema cromo/cobre o efeito do íon cromo sobre a bioadsorção do íon cobre mostrou-se de caráter antagônico, em pH 4,0. O efeito do cobre sobre a bioadsorção do cromo mostrou-se sinérgico, neste mesmo valor de pH. Uma possível explicação para este comportamento é que cobre(II) e cromo(VI) se ligam a diferentes tipos de sítios da superfície celular, e os diferentes valores de pH para a máxima capacidade de sorção de cada íon reforçam esta hipótese.

Fourest e Volesky (1996) quantificaram em 0,2 a 0,3 meq/g de matéria seca a concentração dos grupos sulfatos fortemente ácidos na biomassa da alga *Sargassum*, correspondendo a aproximadamente cerca de 10 % dos sítios de ligação desta espécie de alga, sendo o restante dos sítios fornecido pela carboxila dos ácidos fracos.

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

Saravia e Tavares (1997) utilizaram *Sargassum* sp. para verificar a possibilidade de utilização dessa alga no tratamento do efluente de uma indústria de processamento de couro. Os ensaios em batelada indicaram que a melhor relação massa de alga/volume de efluente foi de 1/30, aliando maior capacidade de adsorção com uma menor concentração de cromo residual. Os resultados dos ensaios em sistema contínuo, constituído de 3 colunas em série com cerca de 20 gramas de biomassa, mostraram que houve uma boa retenção de cromo pela biomassa ao longo das três colunas. Os resultados mostraram ainda que o limite de saturação para a primeira coluna se deu após 100 minutos de operação, enquanto que para a segunda e terceira colunas este limite ocorreu em 150 e 270 minutos, respectivamente. A eficiência do processo foi da ordem de 86% e a capacidade de remoção de 169,4 mg cromo/g biomassa. Os testes de regeneração da *Sargassum* sp com lavagens sucessivas de ácido nítrico e clorídrico (10 %) alteraram negativamente a capacidade de bioadsorção da biomassa.

Dönmez *et al* (1999) realizaram um estudo comparativo das características de bioadsorção de Cr (VI), Cu (II) e Ni (II) utilizando as espécies de algas *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* e *Synechocystis* sp. Analisaram parâmetros como pH, concentração

inicial do íon metálico e concentração de biomassa. Observaram que ótimos valores de remoção foram obtidos para Cu (II), Ni (II) e Cr (VI) em pH 5.0, 4.0 e 2.0, respectivamente, para as três espécies de algas avaliadas. O pH ótimo de bioadsorção para o Cr (VI) altera a carga total da superfície das algas, tornando-as positivas, indicando que as interações dos íons Cr^{+6} aniônicos são de natureza eletrostática.

Segundo Hayashi (2001), vários estudos têm sido realizados para avaliar o potencial de remoção de metais pesados com vários materiais biológicos. Dentre os materiais analisados pode-se citar as algas marinhas e seus derivados, turfas e musgos, quitosana, lignina, alguns tipos de bactéria e fungos, resíduos agrícolas, entre outros.

As principais características físicas a serem analisadas para descrever um bioadsorvente adequado, visando sua utilização em um processo de bioadsorção, segundo Volesky, (1990 a) são: dureza; área superficial; porosidade; tamanho de partículas; densidade; e resistência em uma ampla faixa de parâmetros variáveis da solução, como temperatura, pH, teor de solvente, entre outros. As biomassas algáceas, em função de sua diversidade e abundância, são os biomateriais mais empregados nos processos de bioadsorção/bioacumulação de metais. As células das algas têm grande área superficial com sítios ativos capazes de proverem ligações rápidas e reversíveis de cátions. Esta superfície celular consiste de um mosaico de sítios trocadores catiônicos e aniônicos nas paredes celulares. A superfície das algas tem uma composição de proteínas e carboidratos com as quais as espécies metálicas podem reagir.

Dentre os tipos de bioadsorvente, a bioadsorção de cádmio em alga marrom morta da espécie *Sargassum* sp tem obtido valores bastante efetivos (Volesky e Yank 1998). Alta capacidade de adsorção, fácil regeneração e custos baixos tornam essa biomassa de especial interesse para purificação de efluentes aquosos de baixa concentração.

Silva (2001) empregou diferentes modelos para simular a dinâmica de sorção binária [cromo (III) + cobre (II)] de íons metálicos em colunas de leito fixo. As considerações gerais para a obtenção dos modelos foram: adsorção superficial, dispersão axial no interior da coluna e que durante a remoção não ocorria a formação de precipitados. Para representar a taxa de adsorção foram testados 3 modelos: i) taxa empírica de adsorção; ii) transferência de massa no bioadsorvente como mecanismo predominante na transferência de massa; iii) transferência de massa no filme líquido como etapa controladora da transferência de massa. O desempenho dos modelos foi avaliado a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura dos íons cromo, cobre e da mistura. O modelo, cuja expressão para a taxa de adsorção foi baseada na resistência à transferência de massa no sólido, representou apropriadamente a dinâmica de

sorção individual dos íons cromo (III) e cobre (II), independente da concentração de alimentação. Este modelo possui dois parâmetros ajustáveis, coeficiente de transferência de massa no sólido e de dispersão axial. Contudo, os resultados mostraram que a dispersão axial pode ser desprezada.

Duarte (2001) estudou o processo de bioadsorção de chumbo por algas arribadas e obteve uma remoção de 96,8 % de chumbo a pH 1,0 após 3 horas de contato com a biomassa sem agitação, indicando uma possibilidade de remoção via tratamento em leitos de algas.

Rivera *et al* (2002) investigaram as propriedades de adsorção da alga marinha pré-tratada *Grateloupia doryophora* (Rhodophyta). A biomassa nativa foi tratada com uma solução de 0,2 M de CaCl_2 durante 24 h mediante agitação constante. A solução se manteve a um pH = 5 usando uma solução 0,1 M de NaOH. A biomassa tratada foi seca em estufa, durante 24 horas, à temperatura de 40 °C. Observaram que a capacidade de adsorção depende fortemente do pH da solução. A máxima capacidade de adsorção da biomassa pré-tratada se observou entre o pH 4 e 5.

Estudos de cinética realizados por Hashim e Chu (2004) mostram que a captação de cádmio é rápida, com mais de 90 % da captação total ocorrendo entre 30 a 40 minutos.

Ferreira *et al* (2007) estudaram o equilíbrio de adsorção e observaram que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi efetiva como adsorvente para o íon de Pb^{2+} . Verificaram que, em condições estáticas, é necessário um tempo de contato de 48 h para que o equilíbrio seja alcançado. Verificou-se também que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados pelo modelo de Langmuir. Os resultados obtidos do planejamento experimental fatorial e a análise de superfície de resposta mostraram que a quantidade adsorvida dos íons metálicos por unidade de massa de *Saccharomyces cerevisiae* foi influenciada pela quantidade de biomassa utilizada. Dessa forma, a interação entre a bioadsorção e a concentração de biomassa pode apresentar efeitos antagônicos; com isso, observou-se que maiores quantidades de bioadsorção, por unidade de biomassa, foram obtidas com concentrações menores de biomassa.

Brasil *et al.* (2007) utilizaram casca de noz pecã como bioadsorvente para remoção de íons Cu (II) de soluções aquosas. Realizaram a otimização das condições de bioadsorção em batelada utilizando dois planejamentos estatísticos de experimentos, o planejamento fatorial completo 2^4 com dois pontos centrais (n = 18 experimentos) e, para continuar a otimização do sistema, foi empregada análise de superfície de respostas, empregando planejamento composto central com dois fatores (n = 13 experimentos). Toda a otimização do sistema foi realizada com apenas 31 experimentos. Após a otimização das condições de bioadsorção em

batelada, obtiveram a isoterma de biossorção de Cu (II) em casca de noz pecã, resultando em uma saturação em 20 mg g^{-1} do íon metálico adsorvido.

Acosta *et al* (2007) estudaram a biossorção de Cádmiio (II) em solução por biomassas fúngicas e observaram que algumas das biomassas fúngicas analisadas removem eficientemente Cd (II) em solução. Nas concentrações estudadas, as cepas silvestre de *M. rouxii*, *A. flavus*-I, *Helminthosporium* sp, *C. neoformans* e *A. fumigatus* II podem ser utilizadas isoladas ou juntas, para tratar ou eliminar o Cd (II) presente em águas residuais industriais.

CAPÍTULO 4
MATERIAL E MÉTODOS

4. MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental do presente trabalho consistiu em promover o contato estreito entre o óleo lubrificante automotivo usado, contendo metais pesados, e a alga marinha, a biomassa utilizada no processo estudado. Para se conhecer o mecanismo de biossorção e sua eficiência, várias condições operacionais foram testadas. Este capítulo apresenta os procedimentos empregados no desenvolvimento das diversas etapas experimentais do presente estudo.

4.1. Espaço físico

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e as análises de amostras no laboratório SM Controle de Qualidade LTDA, em Recife (PE).

4.2. Material

Foram utilizados como material os reagentes e equipamentos relacionados a seguir.

4.2.1. Reagentes

Na etapa experimental do presente trabalho, para a realização dos ensaios, utilizaram-se os seguintes reagentes:

- Óleo lubrificante automotivo usado, gentilmente fornecido pela empresa de Transporte urbanos Viação Cabral, Natal (RN), é tipo Rímula-D-Shell SAE 40.
- A biomassa utilizada foi a alga marinha feoficea tipo *Sargassum sp*, coletada na praia de Areia Preta na cidade de Natal-RN-Brasil, durante o mês de abril de 2004, com o apoio da professora Eliane Marinho do Departamento de Oceanografia e Limnologia (DOL) da UFRN.
- Água destilada;
- HCl, HNO₃, HClO₄, com pureza PA, da Merck;

- Soluções aquosas padrões de sais dos elementos a analisar, fornecidas com certificado da MERCK.

4.2.2. Equipamentos

Com relação aos equipamentos utilizados, tanto para os experimentos, como para as análises, citam-se os seguintes:

- Balança analítica Explorer Ohaus (quatro casas decimais);
- Shaker rotacional Certomat (Modelo BS-1);
- Bomba a vácuo Acme Biopump;
- Papel de filtro quantitativo 12,5 cm ϕ - poro 8 μ m;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Varian (Modelo AA 12/1475);
- Estufa (Modelo B3);
- pHmetro DGIMED (Modelo DM-21).

4.3. Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida em quatro etapas distintas. Na primeira etapa foram determinadas as propriedades físico-químicas do óleo antes e após o uso. Na segunda etapa foi realizada a caracterização do óleo lubrificante usado com o objetivo de identificar os metais pesados presentes e determinar suas respectivas concentrações. Na terceira etapa realizaram-se testes de solubilidade para verificar a solubilização dos metais Ferro e Cobre e na quarta etapa realizou-se o estudo do processo de bioadsorção para avaliar o processo em meio orgânico.

4.3.1. Determinação das propriedades físico-químicas do óleo

Os óleos lubrificantes novos e após serem descartados foram analisados, segundo normas da ABNT, com o objetivo de se determinar a viscosidade a 40 e 100 °C (ABNT NBR-10441), o índice de viscosidade (ABNT NBR-14358), a densidade (ABNT NBR-7148), os

insolúveis em pentano e em tolueno (ABNT MB-325), o ponto de fulgor (ABNT MB-50) e a basicidade total (ABNT NBR-5798).

Para tanto, amostras foram coletadas e encaminhadas à análise em um espectrofotômetro da Varian modelo AA 12/1475 Gemin.

4.3.2. Caracterização do óleo com relação à presença de metais pesados

Para identificar e determinar o teor de metais pesados no óleo lubrificante usado foram colhidas amostras e levadas à análise.

As amostras do óleo lubrificante foram caracterizadas através da Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) após sua queima e digestão ácida com completa solubilização das cinzas. As análises foram realizadas com os padrões de soluções aquosas de sais dos elementos a analisar, fornecidos com certificado da MERCK.

A análise consistiu das seguintes etapas:

- Homogeneização da amostra, por meio de agitação, de modo a certificar-se que quaisquer elementos particulados estavam em suspensão. Dependendo do tempo de uso e do aspecto da amostra, pesou-se uma quantidade que pudesse conter os elementos a analisar em teores tais que pudessem ser detectados por ocasião da análise por EAA. Para óleos usados por algum tempo, como no presente caso, uma amostra de 100 g foi geralmente satisfatória.
- A amostra pesada em cápsula de porcelana foi aquecida em chapa até a inflamação, deixando-se queimar todo óleo até a obtenção das cinzas. Após resfriamento, foi adicionado 30-40 mL de HNO₃ umedecendo as cinzas. A seguir, adicionou-se 10 mL de HClO₄ e voltou-se à chapa, cobrindo a cápsula com vidro de relógio e digerindo até que toda a matéria orgânica seja destruída e houvesse evolução de abundantes fumos brancos. Após a completa digestão da matéria orgânica (o que foi evidenciado pela cor clara da amostra), deixou-se esfriar, adicionou-se água destilada e transferiu-se quantitativamente para balão aferido de 100 mL.
- Filtrou-se usando papel de porosidade média para separar uma eventual sílica que tenha sido insolubilizada pelo ácido perclórico.
- Preparou-se um branco usando as mesmas quantidades de ácidos que foram usadas na amostra e efetuou-se a leitura da absorção do branco quando da análise da amostra.

4.3.3. Determinação da solubilidade de metais Ferro e Cobre em óleo novo

Com a finalidade de se determinar o grau de solubilidade dos metais pesados no óleo antes do uso, aplicou-se a seguinte metodologia.

Três amostras sintéticas foram preparadas, utilizando três frascos Erlenmeyers de 1 L de capacidade, contendo aproximadamente 500 mL de óleo lubrificante novo. Na amostra 1 foram adicionadas ao óleo 43,95 mg de Ferro metálico, na amostra 2 adicionaram-se 3,75 mg de Cobre metálico e na amostra 3 43,95 mg de Ferro e 3,75 mg de Cobre metálicos. Os frascos foram fechados com rodilhões de algodão e gases e em seguida levados a um *Shaker* rotacional a 200 rpm, por 44 horas a temperatura ambiente, oferecendo agitação e tempo suficientes para possibilitar a solubilização máxima. Observou que excesso de metal permaneceu no óleo. Após esse período as amostras foram filtradas a vácuo com papel de filtro quantitativo 12,5 cm ϕ - poro 8 μ m e analisadas para se determinar o teor de metais presentes (Fe e Cu) no óleo inicial em um espectrofotômetro de absorção atômica. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Após a avaliação da solubilidade dos metais em estudo, realizou-se um ensaio de bioabsorção com óleo lubrificante novo, adicionado de quantidade de Fe e Cu semelhantes às determinadas previamente no óleo usado, segundo a metodologia detalhada no item 4.3.2. A finalidade foi a obtenção de uma amostra sintética, a qual serviu como base para verificar a capacidade de remoção de Fe e Cu no processo de bioabsorção.

4.3.4. Preparação da biomassa

Antes de se colocar a biomassa em contato com o óleo lubrificante usado, foi necessário prepará-la, conforme metodologia descrita a seguir.

A alga marinha coletada foi congelada em sacos plásticos até serem transportadas ao Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. No laboratório, a alga recebeu uma lavagem prévia com água destilada para remoção de contaminantes tais como pequenos animais marinhos, restos de conchas e detritos em geral e foi seca a temperatura de 60 °C por um período de 12 horas.

4.3.5. Tratamento da biomassa através da protonação

A protonação foi realizada como uma etapa de preparação da alga para o processo de bioissorção.

Parte da alga coletada foi então protonada com o objetivo de remover metais leves tais como Na, Ca, K e Mg, presentes na sua estrutura, e cuja influência no processo de bioissorção se dá através da competição dos sítios ativos com o metal pesado a ser removido.

A protonação foi realizada por lavagem de 15 g de alga marinha seca a temperatura de 60 °C em 400 mL de HCl 0,06 M por 3 horas, sob agitação, à temperatura ambiente. Após este tempo, a amostra de alga marinha foi lavada com água destilada até o pH atingir o valor de 4,5, quando então foi seca novamente à temperatura de 60 °C por 12 horas (Hayashi, 2001). Após protonação, a biomassa foi pulverizada utilizando o Grau (Chiarotti 305), sendo separada em fração granulométrica de 0,420 mm (35 a 60 mesh) por meio de peneiras da série Tyler. Em seguida foi armazenada em recipiente hermético, evitando o contato com o ar, pois se trata de um material altamente higroscópico. Os ensaios de bioissorção foram realizados utilizando-se a biomassa protonada e particulada.

4.3.6. Sistema experimental para o processo de bioissorção de óleo lubrificante usado utilizando alga marinha *Sargassum sp.*

A metodologia usada nos ensaios experimentais de bioissorção consistiu no uso de frascos Erlenmeyer, contendo óleo lubrificante usado e a biomassa. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em um *Shaker* rotacional. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e valores médios foram utilizados na análise dos resultados. Na Figura 4.1 está ilustrado o procedimento experimental utilizado para o processo de bioissorção de óleo lubrificante usado em alga marinha.

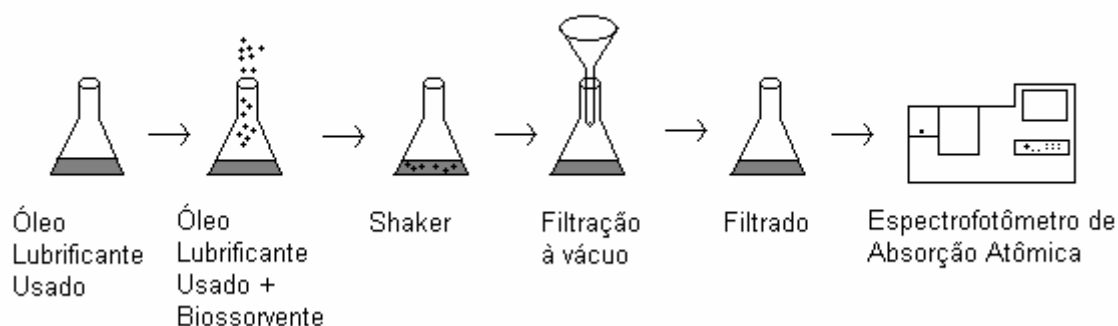


Figura 4.1: Esquema do processo de biossorção de óleo lubrificante usado utilizando alga marinha

4.3.7. Avaliação da protonação na alga

Os primeiros ensaios foram realizados para avaliar o efeito da protonação na preparação da biomassa, determinando-se o teor de metal pesado removido em algas protonadas e não protonadas. Desse modo foram realizados ensaios (em duplicata) utilizando frascos Erlenmeyer de 1 L, contendo 500 mL de óleo lubrificante usado e 0,5 g de biomassa protonada (0,06 M) e não protonada, durante 44 horas, em *Shaker* rotacional à 200 rpm. Ao final do ensaio, o óleo lubrificante usado foi separado da biomassa através de filtração a vácuo com papel de filtro quantitativo 12,5 cm ϕ - poro 8 μ m. As concentrações de Fe e Cu em cada frasco foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica e comparadas às concentrações iniciais de metais no óleo.

As eficiências da remoção de Fe e Cu foram calculadas pela Equação (1).

$$\% \text{ Fe e Cu removida} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Em que:

C_0 = concentração inicial do metal, em mg/L e

C_f = concentração final do metal no processo após a filtração, em mg/L

Os melhores resultados obtidos foram adotado para os estudos que se seguiram.

4.3.8. Estudo experimental da cinética de biossorção

Para estudar a cinética de biossorção de Fe e Cu pela biomassa *Sargassum* sp. foi adotado o procedimento experimental citado no item 4.3.6, com a melhor condição obtida no ensaio de avaliação da protonação da alga, retirando-se, amostras de óleo lubrificante usado em diferentes intervalos de tempo. Estas foram filtradas a vácuo através de papel de filtro quantitativo 12,5 cm ϕ - poro 8 μ m e analisadas para se determinar a concentração de ferro e cobre conforme metodologia descrita no item 4.3.2.

A eficiência e a biossorção foram calculadas de forma semelhante à eficiência da remoção (Equação 1) e a quantidade de ferro e cobre adsorvida pela biomassa (q) foi calculada usando-se a equação 2.

$$q = \left(\frac{C_i - C_f}{m} \right) * V \quad (2)$$

Em que:

C_i e C_f : concentração inicial e final de ferro ou cobre, na fase oleosa, mg/L; m: massa seca de biomassa seca, em g e V: Volume de óleo, em cm³.

4.3.9. Influência da quantidade de biomassa

Variou-se a quantidade de biomassa para uma mesma quantidade de óleo a fim de se estudar o efeito da quantidade de biomassa no processo.

Os experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyer de 1000 mL. Em cada frasco, certa quantidade de biomassa, variando de 0,1 a 5 g, foi colocada em contato com 500 mL de óleo lubrificante usado e a mistura foi agitada durante 10 horas (tempo, determinado previamente, necessário para que o equilíbrio fosse atingido) em um Shaker rotacional à 200 rpm. Ao final deste procedimento, a fase oleosa foi separada da biomassa através de filtração a vácuo e levada para analisar as concentrações de Fe e Cu presentes na amostra.

A quantidade de biomassa que resultou em melhor eficiência na remoção dos metais foi fixada nos ensaios experimentais que se seguiram.

4.3.10. Influência da temperatura

Com as melhores condições estabelecidas no item 4.3.6, fixou-se a temperatura em 30 °C e procedeu-se o ensaio de biossorção como descrito anteriormente. Fixou-se depois a temperatura em 35 °C e repetiu-se o ensaio. Finalmente outro ensaio foi realizado a temperatura de 40 °C. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, adotando-se o valor médio da capacidade de remoção do metal como resultado final. A temperatura estabelecida como a que proporcionou a mais alta eficiência de remoção foi adotada na continuação dos estudos experimentais. Dessa forma, foi possível analisar a influência da temperatura na capacidade de remoção de Ferro e Cobre em meio orgânico pela alga marinha.

4.3.11. Influência da velocidade de agitação

Adotando-se os valores resultantes dos ensaios de biossorção, realizaram-se experimentos em *Shaker* rotacional utilizando-se agitações de 200, 300 e 400 rpm. Desse modo, estudou-se o efeito da velocidade da agitação neste processo de biossorção com o objetivo de verificar a eficiência na remoção dos metais Ferro e Cobre em meio orgânico.

4.3.12. Planejamento experimental

Tendo em vista os resultados obtidos experimentalmente no estudo do processo de biossorção, foi proposto um planejamento fatorial 2^4 com triplicata no ponto central para analisar a influência das variáveis (velocidade de agitação, temperatura, quantidade de biomassa (BM) e concentração de ácido clorídrico na protonação) no processo em estudo. Os níveis estudados estão apresentados na Tabela 4.1. Dessa forma, a temperatura máxima analisada foi de 40 °C, inferior a temperatura de 60 °C, de modo a não provocar desnaturação das proteínas presentes na parede celular da alga em questão.

Tabela 4.1: Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^4 para o estudo do mecanismo de remoção de Fe e Cu

Variáveis	Nível (-1)	Ponto central (0)	Nível (+1)
Velocidade de agitação (AGIT) (RPM)	200	300	400
Temperatura (TEMP) (°C)	30	35	40
Quantidade de biomassa (BM) (g)	0,20	0,60	1,00
Concentração de HCl na protonação (HCL) (mol/L)	0,06	0,08	0,10

O desenvolvimento experimental foi realizado com 19 ensaios de acordo com a matriz de planejamento fatorial proposta na Tabela 4.2. Estes ensaios foram realizados em duplicata. A resposta de análise foi a eficiência de remoção de Fe e Cu presentes no óleo lubrificante usado, calculada segundo a Equação (1).

Neste estudo utilizou-se o programa STATISTICA for *Windows*, Release 7.0.

Tabela 4.2: Matriz do planejamento do mecanismo de remoção de Fe e Cu experimental fatorial 2⁴

Ensaio	AGIT (1)	TEMP (2)	BM (3)	HCL (4)
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De posse dos resultados experimentais e os obtidos no planejamento experimental, efetuaram-se análises e discussões baseadas em fundamentação teórica, estando os mesmos apresentados no presente capítulo.

5.1. Propriedades Físico-Químicas

O estudo proposto no presente trabalho foi iniciado com a caracterização de óleo lubrificante usado quanto as suas propriedades físico-químicas, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.1. Na Tabela 5.2 estão apresentadas as propriedades de óleo lubrificante D 15W-40 e SAE-40 não usado, para efeito de comparação.

Tabela 5.1: Propriedades do óleo usado

ENSAIO	NORMA TÉCNICA	AMOSTRA
Viscosidade a 40 °C	ABNT NBR – 10441	153,0 mm ² /s
Viscosidade a 100 °C	ABNT NBR – 10441	15,8 mm ² /s
Índice de Viscosidade	ABNT NBR – 14358	107
Densidade a 20/4 °C	ABNT NBR – 7148	0,8930 g/L
Insolúveis em Pentano	ABNT MB – 325	0,03%
Insolúveis em Tolueno	ABNT MB – 325	0,01%
Ponto de Fulgor	ABNT MB – 50	251 °C
Índice de Basicidade Total	ABNT NBR – 5798	7,8 mg KOH/g

Tabela 5.2: Propriedades do óleo antes do uso

ENSAIO	NORMA TÉCNICA	AMOSTRA	D 15W-40	SAE 40
Viscosidade a 40 °C	ABNT NBR – 10441	150,3 mm ² /s	104 mm ² /s	136 mm ² /s
Viscosidade a 100 °C	ABNT NBR – 10441	14,9 mm ² /s	14 mm ² /s	14,2 mm ² /s
Índice de Viscosidade	ABNT NBR – 14358	99	136	102
Densidade a 20/4 °C	ABNT NBR – 7148	0,8931g/L	----	----
Insolúveis em Pentano	ABNT MB – 325	0,00 %	----	----
Insolúveis em Tolueno	ABNT MB – 325	0,00 %	----	----
Ponto de Fulgor	ABNT MB – 50	251 °C	210 °C	238 °C
Índice de Basicidade	ABNT NBR –	8,4 mg	7,7 mg	16 mg
Total	5798	KOH/g	KOH/g	KOH/g

Com relação às propriedades físico-químicas, observa-se que o óleo não apresenta alterações significativas após ser utilizado, o que justifica o seu re-refino, se analisado apenas neste aspecto.

5.2. Metais pesados no óleo lubrificante usado

Esta etapa consistiu na caracterização do óleo lubrificante usado, com a identificação dos metais pesados presentes e suas respectivas concentrações. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Teor de metais no óleo lubrificante usado

Elemento	Concentração (mg.L ⁻¹)
Ferro	43,95
Cobre	3,75
Chumbo	1,92
Níquel	1,35
Cromo	1,25

Constata-se que o Fe é o metal que apresenta maior concentração no óleo lubrificante usado, seguido pelo Cu, Pb, Ni e Cr.

Tendo em vista que os metais Fe e Cu são os que estão em maiores concentrações, de acordo com os resultados obtidos na caracterização do óleo lubrificante usado, esses elementos foram selecionados para o estudo de uma nova aplicação de remoção de metais em óleo lubrificante usado.

5.3. Ensaios em o óleo lubrificante novo

5.3.1. Solubilidade do Fe e Cu em óleo lubrificante novo

Verificado, a partir da caracterização do óleo lubrificante usado, que os metais Fe e Cu são os que estão em maiores concentrações, realizaram-se ensaios de solubilidade destes metais em óleo não usado.

Analisou-se que seria necessário investigar o comportamento de metais dispersos em meio orgânico (“solubilidade”). Assim preparou-se uma amostra sintética de óleo novo com os metais Fe e Cu, adotando-se concentrações do metais iguais às concentrações encontradas no óleo lubrificante usado (ver Tabela 5.3).

Os resultados obtidos nestes teses estão expostos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Solubilidade do Fe e Cu no óleo lubrificante novo

Amostra	Teor de metais inicial	Teor de Ferro solubilizado	Teor de Cobre solubilizado	“Solubilidade”
Amostra 1	43,95 mg Fe/kg	5,18 mg Fe/kg	----	11,78 % Fe
Amostra 2	3,75 mg Cu/kg	----	0,12 mg Cu/kg	3,2 % Cu
Amostra 3	43,95 mg Fe/kg + 3,75 mg Cu/kg	21,88 mg Fe/kg	0,36 mg Cu/kg	49,78 % Fe e 9,6 % Cu

Estes testes indicaram que apenas 11,78 % do Fe é dissolvido no óleo quando utilizou-se a amostra contendo apenas Fe. A amostra contendo apenas Cu apresentou uma dissolução de 3,2 % de Cu. Observou-se que quando Fe e Cu estão presentes, a dissolução do Fe aumentou para 50 % e a do Cu para 10 % aproximadamente, indicando que a presença simultânea dos metais favorece a dissolução de ambos no óleo.

5.3.2. Avaliação da bioissorção

A partir destes resultados realizaram-se testes preliminares para avaliar o processo de bioissorção. Dessa maneira preparou-se uma amostra sintética com óleo novo adicionado de concentrações de metais Fe e Cu de acordo com os resultados da caracterização da Tabela 5.3, nas quais foi adicionada biomassa *Sargassum* sp. protonada, uma vez que se encontra na literatura que a biomassa em estudo protonada é eficiente no processo de remoção de metais em meio aquoso, com o intuito de realizar ensaios de bioissorção para avaliar a remoção de metais pesados em óleo lubrificante usado. Os resultados desses testes estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Percentual de remoção dos metais Fe e Cu no processo de bioissorção

Amostra	Teor de Ferro no óleo após a bioissorção	Teor de Cobre no óleo após a bioissorção	% de remoção
Amostra 1	2,38 mg / kg	---	66 % Fe
Amostra 2	---	0,18 mg / kg	0 % Cu
Amostra 3	2,16 mg / kg	0,17 mg / kg	90 % Fe e 52,77 % Cu

Visto que a concentração (mg/kg) lida na Espectroscopia de Absorção Atômica é relativa à concentração do metal solúvel no óleo, obtém-se uma remoção de 66 % do Fe quando ele é o único metal presente no óleo inicial. Não se verificou nenhuma remoção do Cu quando este era o único metal presente. Quando se utilizou uma amostra que continha ambos os metais, observou-se uma remoção de 90 % de Fe e 52,77 % de Cu. Desse modo os resultados indicam que a presença dos dois metais favorece a remoção de ambos. Estes resultados apontam para uma potencial aplicação da bioissorção de metais pesados presentes em óleos lubrificantes descartados.

Tais resultados podem ser interessantes para a aplicação da bioissorção em remoção de metais pesados em óleos lubrificantes usados, já que no óleo usado identifica-se mais de um metal pesado presente. Isto posto, prosseguiu-se o estudo usando o óleo lubrificante usado, e não sinteticamente elaborado.

5.4. Processo de bioissorção

5.4.1. Influência do tratamento da biomassa protonada

Com o objetivo de investigar a influência da protonação na alga marinha *Sargassum* sp. realizaram-se ensaios de bioissorção utilizando a biomassa protonada e não protonada. Os ensaios foram realizados em um *Shaker* rotacional a 200 rpm, no qual se colocaram amostras preparadas com 0,5 g de biomassa protonada e não protonada (0,420 mm) e óleo lubrificante usado, por 44 h a temperatura ambiente.

Os metais e as concentrações utilizadas nestes ensaios e a capacidade de remoção dos metais pesados presentes no óleo lubrificante usado estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Concentração dos metais no óleo usado depois do processo de bioissorção

	Elemento	Conc. inicial (mg.L ⁻¹)	Conc. final (mg.L ⁻¹)	Removido (%)
Protonado	Fe	43,95	27,45	37,54
	Cu	3,75	2,56	31,73
Não protonado	Fe	43,95	33,70	23,32
	Cu	3,75	2,95	21,33

Com a protonação os metais leves foram retirados do material bioissorvente, onde se encontravam ligados quimicamente a grupos carboxílicos, hidroxilas e sulfatos dos polissacarídeos presentes em sua composição celular (Hayashi, 2001).

Verificou-se, analisando os dados da Tabela 5.6, que a alga marinha tipo *Sargassum* sp., que passou pelo processo de protonação, foi mais eficiente na remoção dos metais em estudo do que a alga não protonada.

Por meio desses resultados observa-se que a protonação favoreceu a capacidade de remoção do Fe e Cu quando comparada à sua forma *in natura* (não protonada). O tratamento ácido favoreceu a capacidade de remoção destes metais, provavelmente devido a mudanças provocadas pela protonação nos sítios ativos existentes, uma vez que a protonação reduz a competição por sítios ativos com os metais leves já retirados pelo processo.

5.4.2. Estudo cinético

Um estudo cinético do processo de remoção de Ferro e Cobre pelo *Sargassum* sp. foi realizado com o propósito de se observar a evolução do processo até o sistema atingir o equilíbrio.

Nas Figuras 5.1 e 5.2 pode-se observar os resultados obtidos nas bioissorções de Ferro e Cobre em função do tempo, respectivamente.

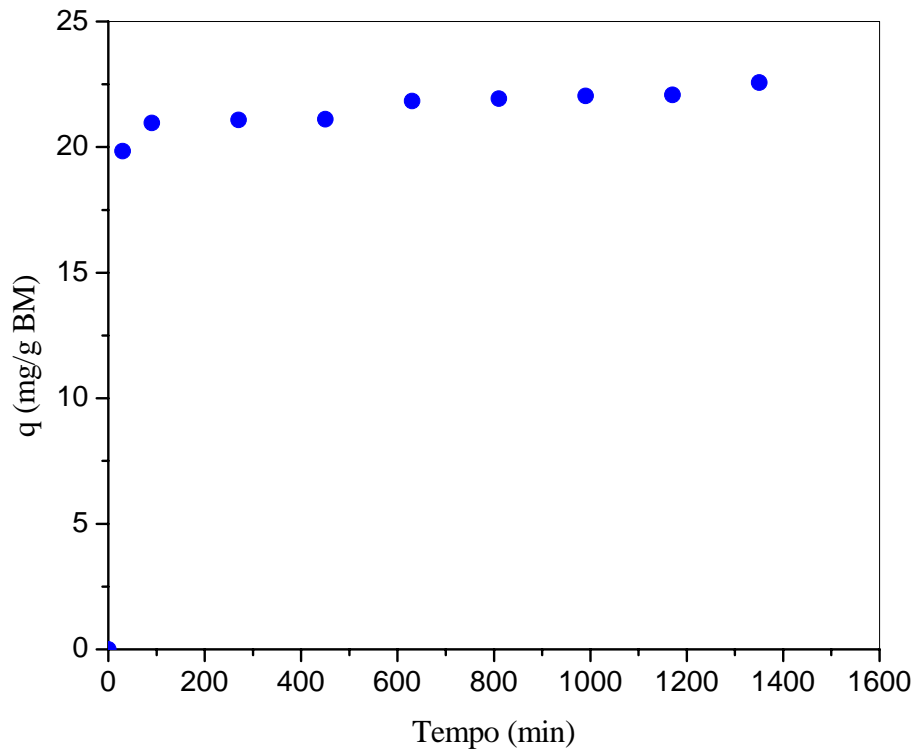


Figura 5.1: Cinética de biossorção do Ferro pela alga marinha *Sargassum* sp.

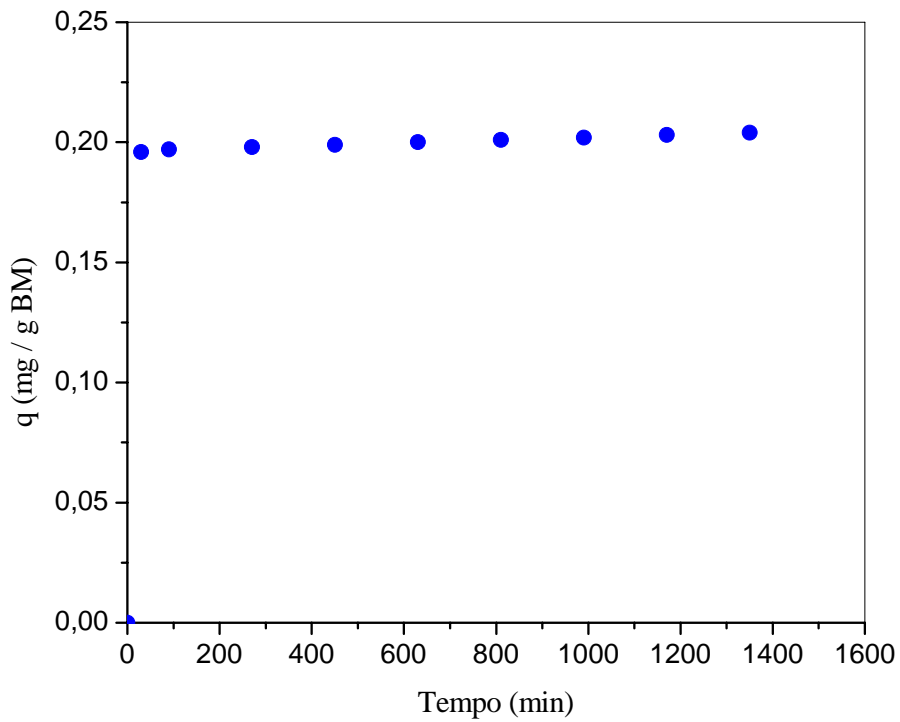


Figura 5.2: Cinética de biossorção do Cobre pela alga marinha *Sargassum* sp.

O intervalo de tempo adotado para estudar a cinética de bioadsorção em óleo lubrificante usado foi previamente determinado após um levantamento na literatura de dados cinéticos em sistemas aquosos. Nas Figuras 5.1 e 5.2 pode-se observar que aparentemente o sistema atingiu o equilíbrio antes dos 100 minutos, evidenciando que a adsorção foi rápida. Infelizmente não foi possível acompanhar a cinética nos primeiros 30 minutos, o que impossibilitou a determinação do tempo de equilíbrio. Através das figuras pode-se observar que a dinâmica do processo foi rápida, obtendo-se apenas dois pontos na fase transiente, mas constata-se uma fase estacionária, após o intervalo de 100 minutos confirmando que a fase determinante do processo se dá nos primeiros minutos.

A literatura reporta tempos menores de captação quando se trabalhou em meio aquoso com as biomassas de *Rhizopus arrhizus* (Tobin, Cooper e Neufeld, 1984) e *M. rouxii* (Yan e Viraraghavan, 2003). A bioadsorção de metais pelos componentes da parede celular se baseia em dois mecanismos: o da captura por grupos funcionais como carboxilatos, e o da captação resultante das interações físico-químicas dos fenômenos de adsorção. (Kappor e Viraraghavan, 1995; Kratochvil e Volesky, 1998). Mesmo sendo o sistema em estudo um meio orgânico, verifica-se um comportamento semelhante.

5.4.3. Efeito da quantidade de biomassa

A capacidade de remoção dos íons Ferro e Cobre também foi avaliada em função da quantidade inicial de biomassa, em gramas. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4.

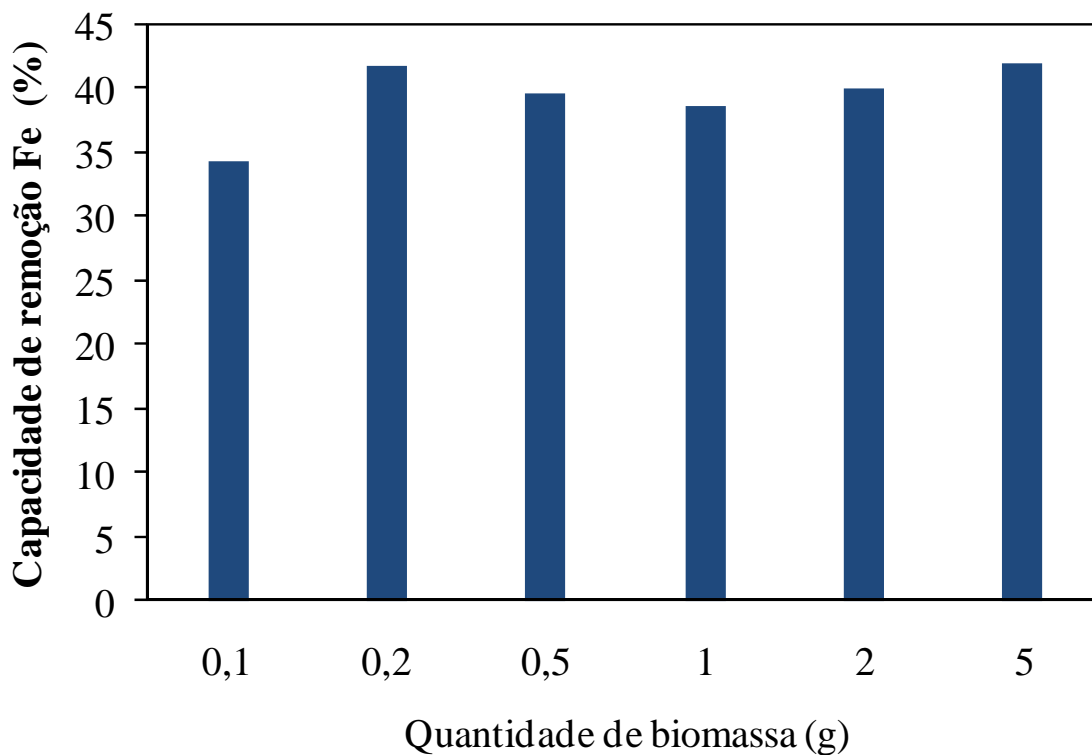


Figura. 5.3: Capacidade de remoção de ferro em função da quantidade de biomassa

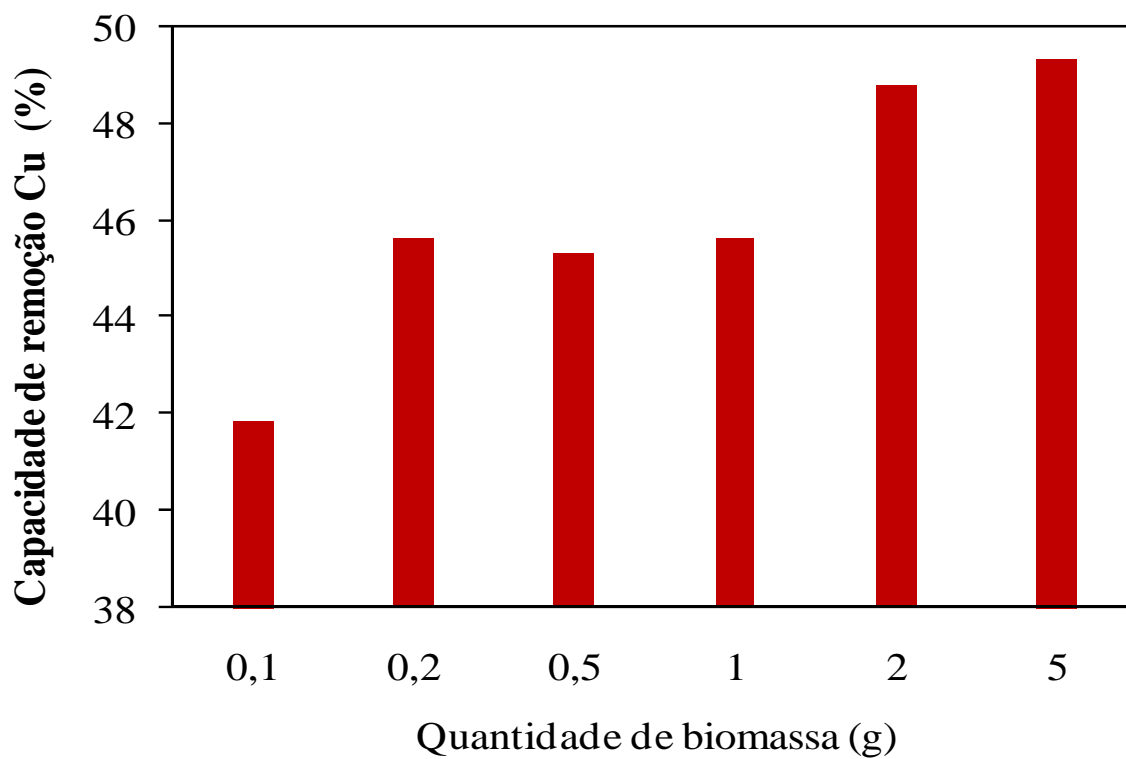


Figura. 5.4: Capacidade de remoção de cobre em função da quantidade de biomassa

Analisando a Figura 5.3 observa-se que com relação ao Ferro, a quantidade de biomassa não afeta o processo de forma significativa observando-se que se mantém praticamente constante, em torno de 38 %, para as quantidades iniciais de biomassa utilizadas.

De acordo com a Figura 5.4 a quantidade de biomassa apresenta alguma influência, melhorando a eficiência de remoção do cobre quando adota-se quantidades de biomassa acima de 2 g.

Assim, analisando os resultados obtidos na influência da quantidade de biomassa, observa-se que esta influência foi mais significativa para o cobre, isso provavelmente devido à relação da quantidade de biomassa / íons cobre oferecer sítios ativos suficientes, além do que o íon cobre é menor, o que ajuda a mobilidade do mesmo no meio orgânico em estudo. Provavelmente devido à concentração de ferro ser muito alta para a faixa da quantidade de biomassa utilizada, pode-se supor que há um indicativo de que a quantidade de sítios ativos não foram suficientes, dificultando a adsorção do mesmo pela parede celular da alga.

5.4.4. Análise estatística dos resultados

Depois de realizar o estudo cinético do mecanismo de bioadsorção realizou-se um planejamento experimental com o objetivo de estudar os efeitos das variáveis: velocidade de agitação, temperatura, quantidade de biomassa (BM) e concentração de ácido clorídrico utilizada na protonação.

O planejamento experimental foi realizado utilizando-se o programa computacional “STATISTICA for Windows” (versão 7.0). Um estudo da importância estatística das variáveis de entrada e suas interações na resposta foi realizado, sendo avaliados os resultados dos principais efeitos isoladamente, da interação entre eles, das curvas de nível e dos diagramas de Pareto.

Para estudar a bioadsorção de Ferro e Cobre em *Sargassum* sp. partiu-se do conhecimento que em meio aquoso, a Capacidade de remoção (E) pode depender da quantidade de biomassa (BM), da agitação (AGIT), da temperatura (TEMP) e da concentração do ácido clorídrico utilizada na protonação (CONC. HCl).

Métodos de superfícies de respostas são utilizados para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais. Esses métodos estatísticos são empregados após uma triagem dos fatores importantes, que geralmente é realizada previamente por um planejamento fatorial. Após isso, é preciso encontrar um dos

níveis de fatores que otimizam a resposta. Após realizar uma triagem dos fatores com o planejamento fatorial, uma análise de superfície de resposta empregando planejamento composto central foi realizada para se prever a eficiência do processo de biossorção no meio orgânico em estudo.

A matriz contendo as respostas para o planejamento experimental é apresentada na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Resultados do Planejamento fatorial 2^4 com triplicata no ponto central para o processo de remoção

Ensaio	AGIT (1)	TEMP (2)	BM (3)	CONC. HCl (4)	Capacidade de remoção do Fe	Capacidade de remoção do Cu
1	200	30	0,2	0,06	37,540	31,730
2	400	30	0,2	0,06	23,532	21,330
3	200	40	0,2	0,06	35,100	48,000
4	400	40	0,2	0,06	37,110	48,800
5	200	30	1,0	0,06	42,070	49,300
6	400	30	1,0	0,06	28,100	37,300
7	200	40	1,0	0,06	38,650	48,200
8	400	40	1,0	0,06	36,970	50,130
9	200	30	0,2	0,10	51,350	49,000
10	400	30	0,2	0,10	53,760	47,200
11	200	40	0,2	0,10	32,710	49,800
12	400	40	0,2	0,10	30,650	50,400
13	200	30	1,0	0,10	28,530	49,600
14	400	30	1,0	0,10	31,100	46,600
15	200	40	1,0	0,10	26,600	47,700
16	400	40	1,0	0,10	38,340	47,700
17	300	35	0,6	0,08	39,020	55,460
18	300	35	0,6	0,08	39,290	56,800
19	300	35	0,6	0,08	36,700	54,130

Verifica-se que a maior capacidade de remoção do Ferro (53,8 %) deu-se com velocidade de agitação de 400 rpm, temperatura de 30 °C, usando 0,2 g de biomassa e concentração de ácido clorídrico utilizada na protonação de 0,10 M. Em condições estudadas semelhantes, com alteração apenas na temperatura, passando para 40 °C obteve-se a maior eficiência de remoção do Cu (50,4 %).

Os resultados do planejamento experimental do estudo da remoção de Fe estão mostrados no gráfico de Pareto na Figura 5.5. A magnitude de cada efeito na figura é representada pelas colunas e linha transversal às colunas correspondendo ao valor de $p = 0,05$, apontando que variáveis ou suas interações com valores ultrapassando esta linha possuem um significado estatístico com confiança acima de 95 %.

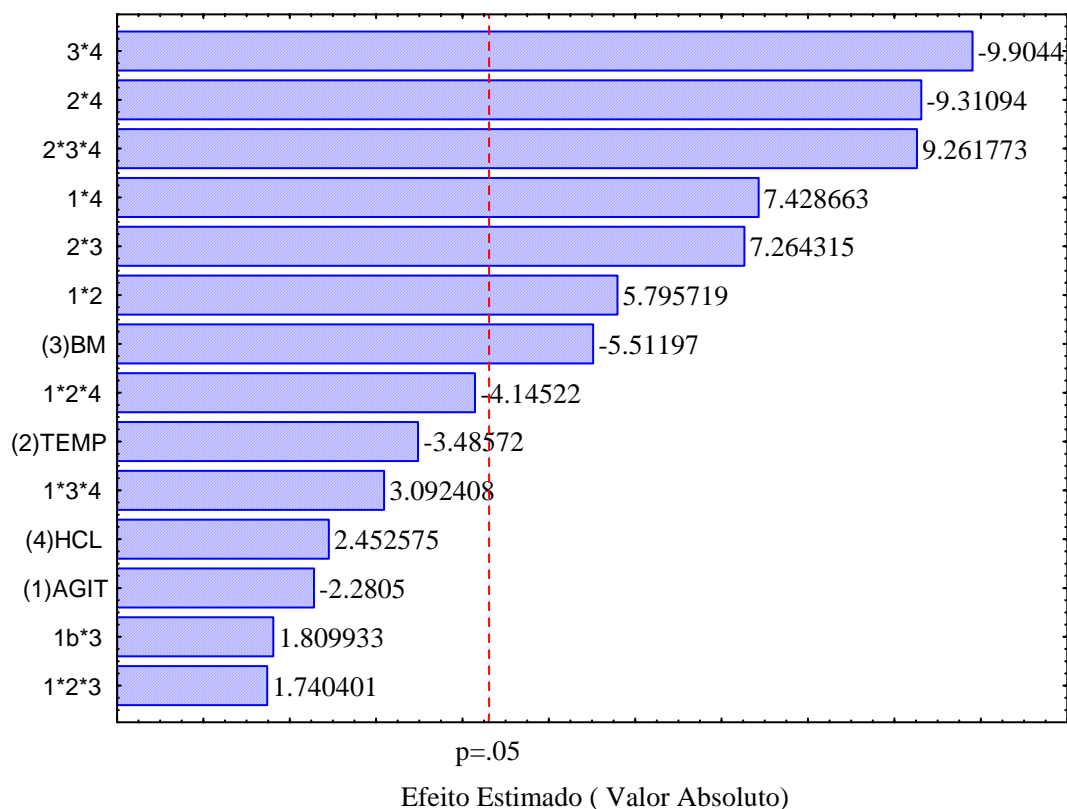


Figura. 5.5: Gráfico de Pareto para o estudo da remoção do ferro

Através do gráfico de Pareto verifica-se que para uma confiança de 95 %, o efeito isolado mais significativo foi o da quantidade de biomassa (BM). Tendo em vista uma provável utilização da quantidade de biomassa limitante, conforme já discutido, é possível que este fato tenha mascarado os efeitos das demais variáveis. Os efeitos de interação:

BM*CONC. HCl, TEMP*HCl, TEMP*BM*CONC. HCl, AGIT*CONC. HCl, TEMP*BM e AGIT*TEMP também foram estatisticamente significativos.

O gráfico dos valores calculados frente aos valores experimentais para a remoção do ferro está apresentado na Figura 5.6. Observa-se uma linearidade dos resultados constatando-se que os valores experimentais aproximam-se satisfatoriamente dos valores preditos.

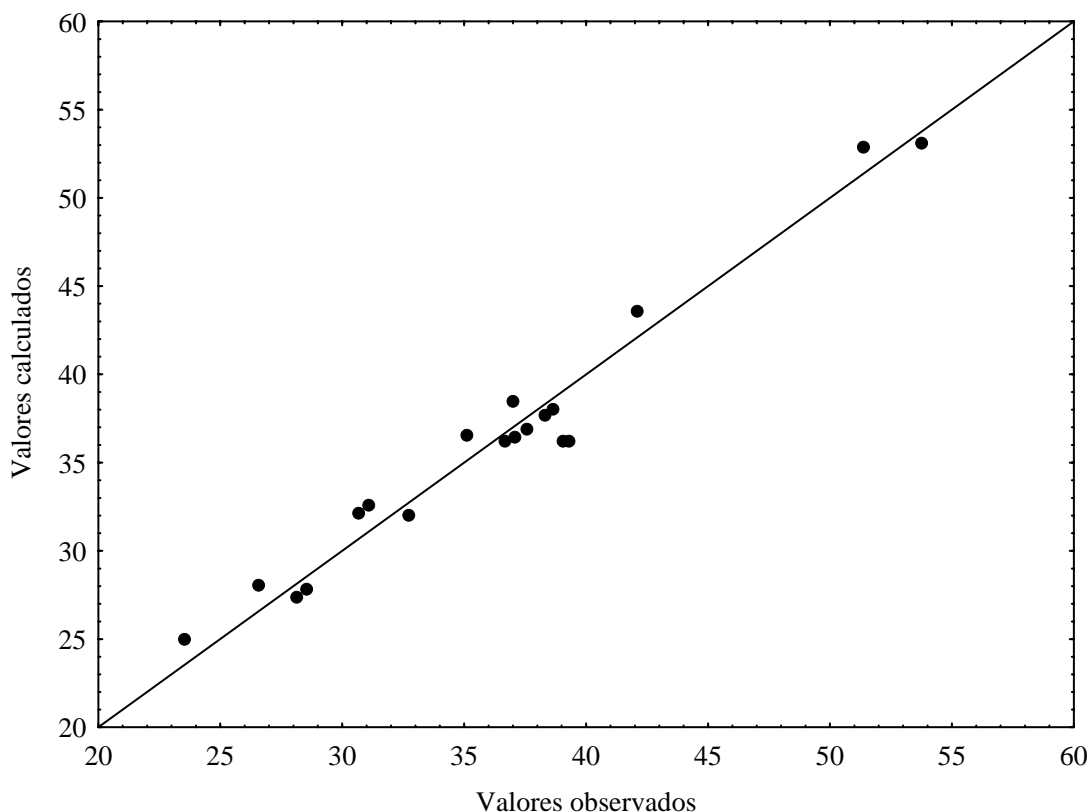


Figura 5.6: Valores calculados em função dos valores observados para a remoção de ferro

Na Figura 5.7 está apresentado o resultado do estudo da capacidade de remoção de ferro em função da agitação e temperatura. Pode-se observar que as maiores eficiências foram obtidas para uma agitação e temperatura próximas de seus níveis mínimos. É esperado que uma baixa velocidade de agitação facilite o processo, mas o efeito da temperatura parece não ter se revelado, provavelmente devido à pequena quantidade de biomassa utilizada para a concentração de Ferro presente no óleo.

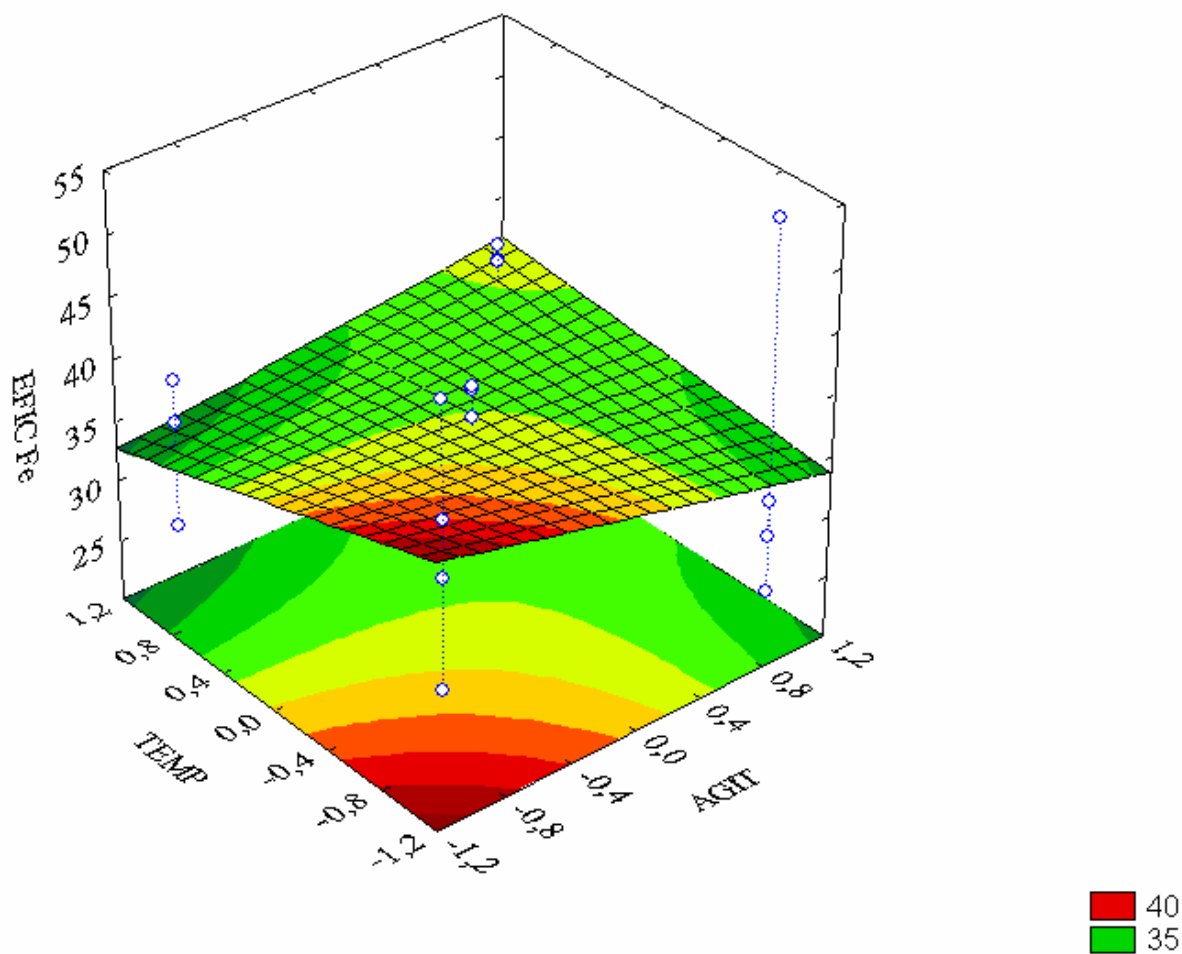


Figura 5.7: Capacidade de remoção do ferro em função da agitação e da temperatura (para Conc. HCl= 0,08M e BM= 0,60 g)

Na Figura 5.8 apresenta-se a capacidade de remoção do ferro em função da quantidade de biomassa (BM) e da concentração de HCl utilizada na protonação. Pode-se observar que as maiores eficiências foram obtidas para o nível mínimo da quantidade de biomassa e o nível máximo da concentração de HCl utilizada na protonação. O efeito da concentração de HCl, liberando os sítios ativados da biomassa, mais uma vez supera o efeito do aumento da quantidade de biomassa por disponibilizar mais sítios. O processo de protonação no tratamento da alga reduz possíveis competitividades com outros constituintes, que são eliminados durante a protonação.

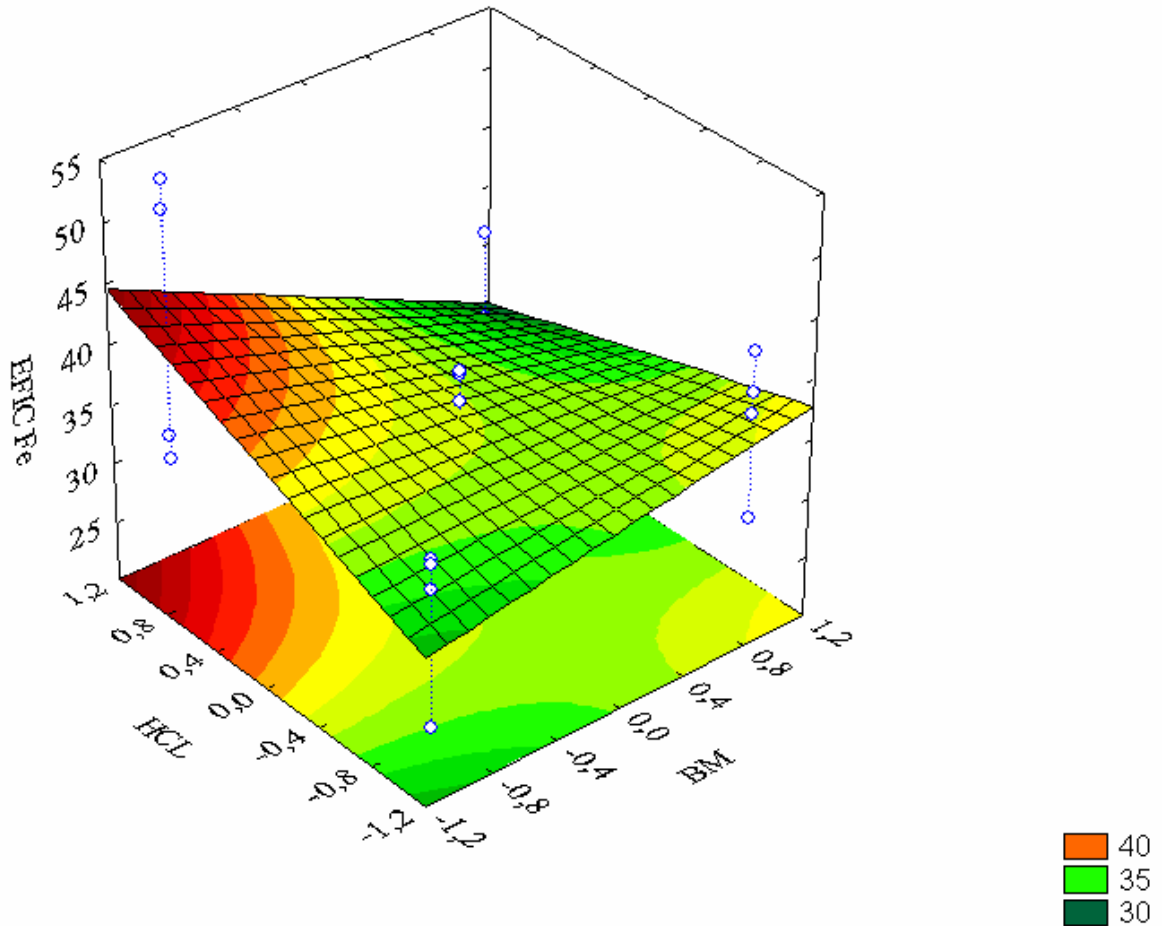


Figura 5.8: Capacidade de remoção do ferro em função da quantidade de biomassa e da concentração de HCl utilizada na protonação (para AGIT= 300 rpm e TEMP= 35 ° C)

Na Figura 5.9 está apresentado o resultado da capacidade de remoção do ferro em função da concentração de HCl utilizada na protonação e da temperatura. Pode-se observar que as mais altas eficiências foram obtidas quando se empregou baixas temperaturas e elevadas concentrações de HCl na protonação. Provavelmente o fato da protonação favorecer a liberação de sítios ativos, favorecendo o processo, mesmo quando se trabalhou a baixas temperaturas, o que significa viscosidades mais elevadas.

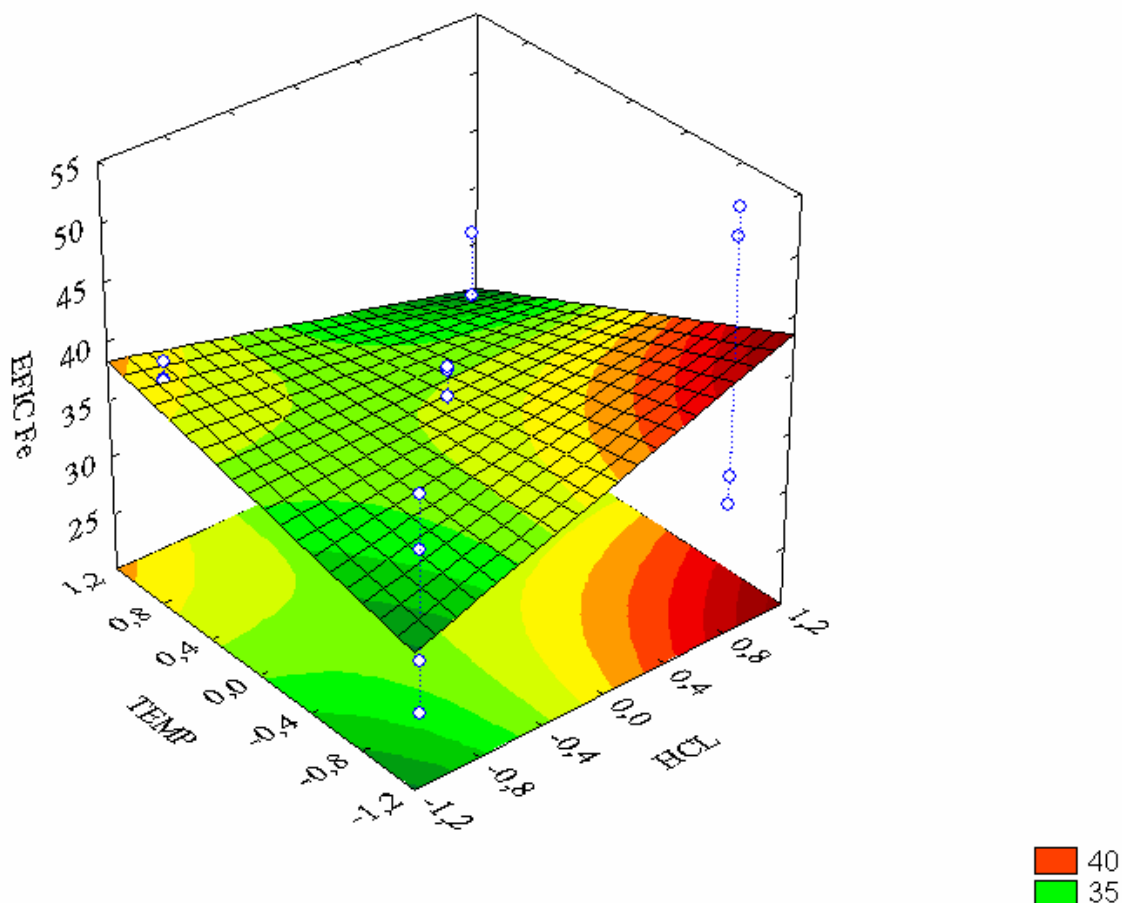


Figura 5.9: Capacidade de remoção do ferro em função da concentração de HCl utilizada na protonação e da temperatura (para AGIT= 300 rpm e BM= 0,60 g)

O resultado do estudo da capacidade de remoção do ferro, em função da agitação e da concentração de HCl utilizada na protonação, está apresentada na Figura 5.10. Ao se trabalhar com elevadas concentrações de HCl utilizada na protonação e altas velocidades de agitação ou com baixas agitações e baixa concentração de HCl utilizada na protonação, obtiveram-se melhores eficiências. O aumento da concentração de HCl no tratamento da alga contribuiu para eliminar competidores por sítios ativos, melhorando a chance do Ferro ser adsorvido. A baixa velocidade de agitação permite maior chance de contato do íon Ferro com a biomassa. No entanto, pelo fato do ferro encontrar-se em maior concentração no óleo, acredita-se que seria necessário utilizar uma maior quantidade de biomassa, para assim ter-se mais sítios ativos disponíveis. A baixíssima relação biomassa/Ferro pode ter mascarado o efeito das demais variáveis. Logo, uma agitação baixa ou mais ou menos vigorosa, combinada à

concentrações mínimas ou máximas de HCl na protonação aumenta a capacidade de remoção do Ferro em torno de 40 %.

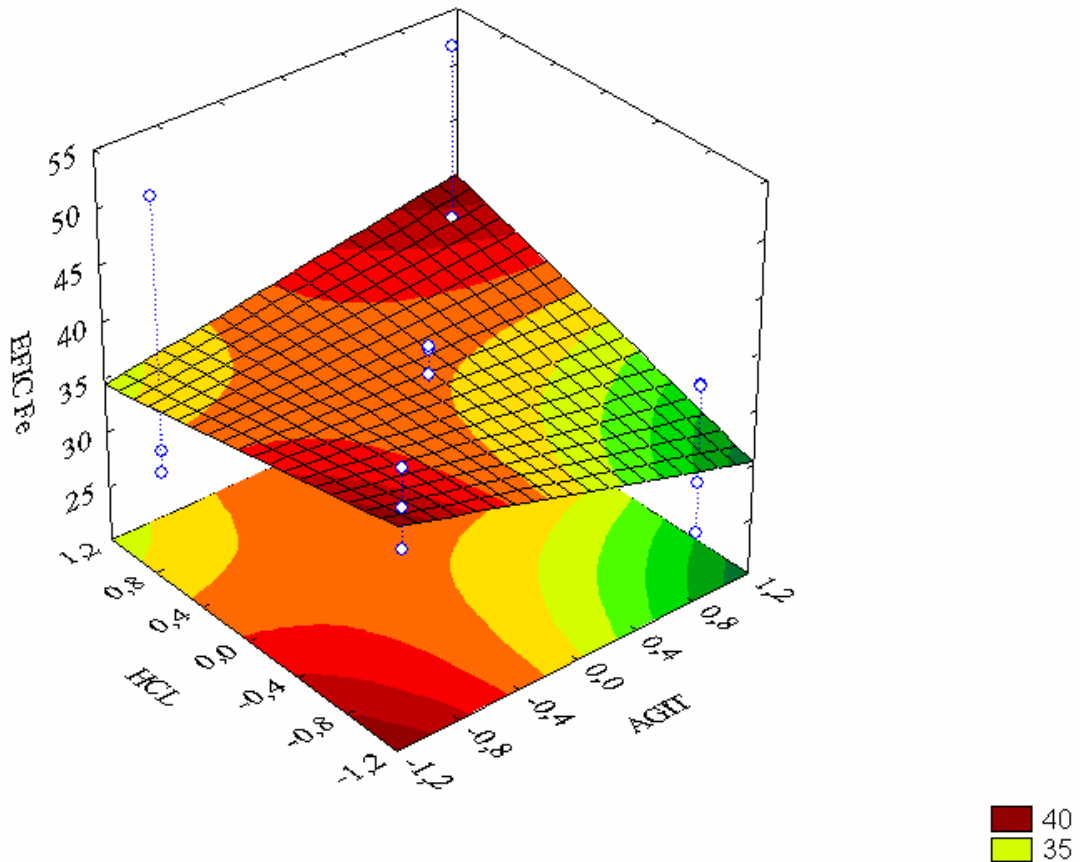


Figura 5.10: Capacidade de remoção do ferro em função da agitação e da concentração de HCl utilizada na protonação (para BM= 0,60 g e TEMP= 35 ° C)

Está apresentado na Figura 5.11 o resultado da capacidade de remoção do ferro em função da agitação e da quantidade de biomassa. Utilizando pequena quantidade da biomassa com baixa velocidade de agitação atingiu-se eficiências na ordem de 39 %. Estando o ferro em maior concentração poderia se esperar uma maior remoção do mesmo, porém através dos resultados obtidos, observar-se que, tanto a agitação como a quantidade de biomassa em níveis mínimos ou máximos não foram significativas na capacidade de remoção do ferro, provavelmente pelo fato do ferro está em quantidades muito elevadas, não havendo suficiente sítios ativos disponíveis, considerando as faixas de biomassa utilizadas, o que justificaria os baixos valores de remoção.

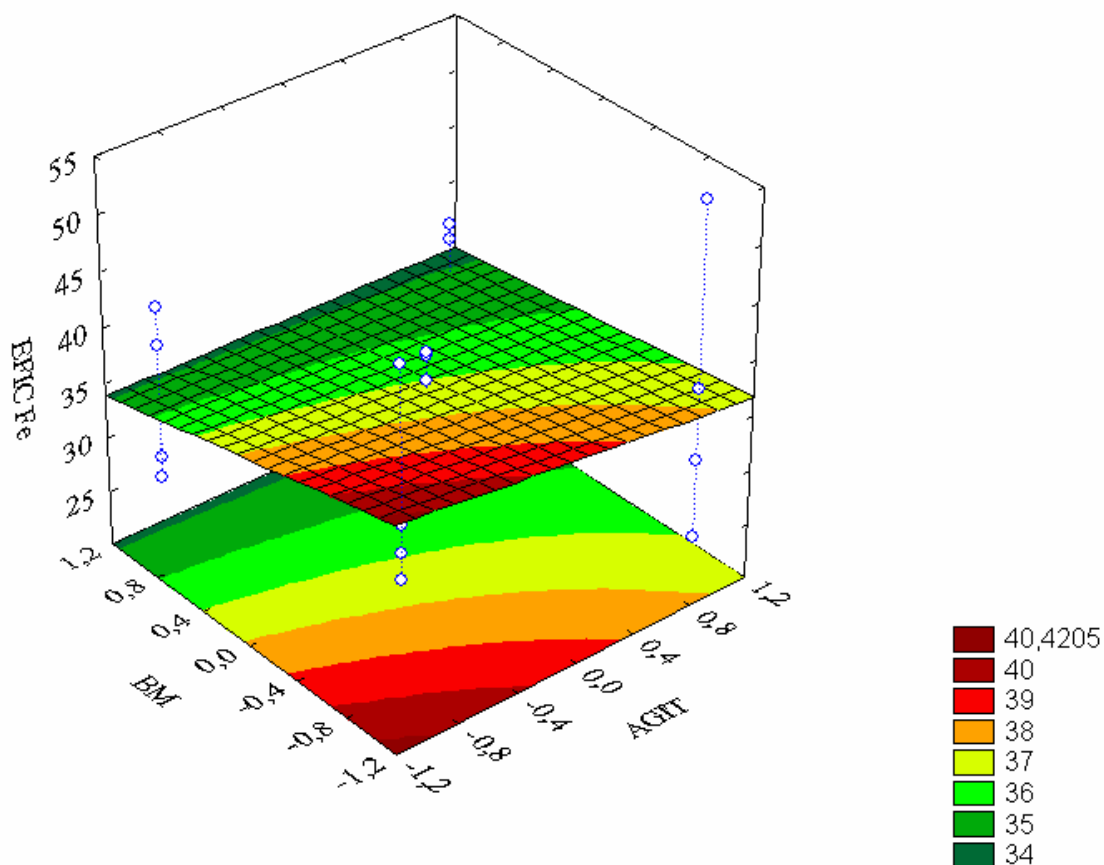


Figura 5.11: Capacidade de remoção do ferro em função da agitação e da quantidade de biomassa (para Conc. HCl= 0,08 M e TEMP= 35 ° C)

Os resultados da capacidade de remoção do ferro em função da quantidade de biomassa e da temperatura estão mostrados na Figura 5.12. Observa-se que as mais altas eficiências foram conseguidas em baixas temperaturas e pequena quantidade de biomassa.

É de esperar também que menor quantidade de biomassa diminua a presença de sítios ativos, o que prejudicaria a eficiência da remoção do ferro. No entanto, como foi anteriormente constatado no estudo cinético, aparentemente a quantidade de biomassa utilizada foi menor do que a necessária frente à concentração de ferro presente no óleo, uma vez que este metal encontra-se com teor mais elevado do que o cobre.

Assim, em temperaturas mais baixas, a viscosidade do óleo é alta, o que justifica este comportamento. Mais uma vez nota-se a relação inadequada biomassa/ferro.

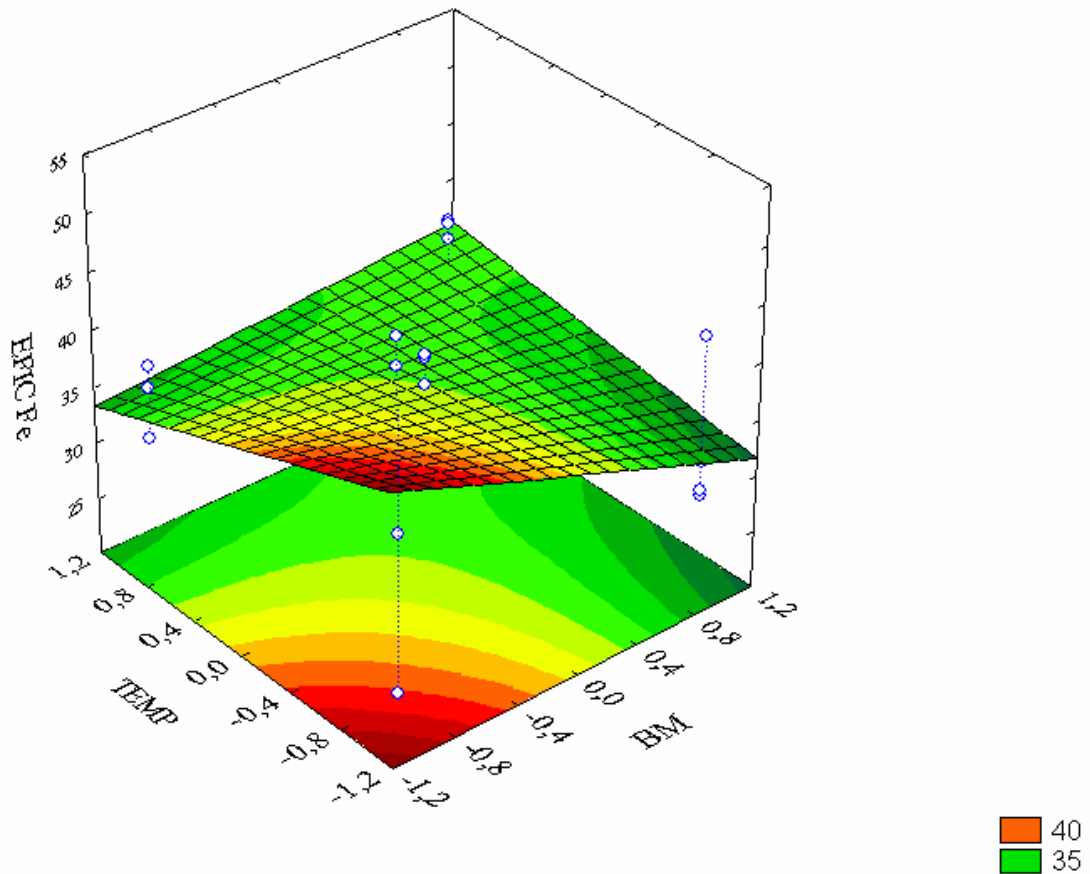


Figura 5.12: Capacidade de remoção do ferro em função da quantidade de biomassa e da temperatura (para AGIT= 300 rpm e Conc. HCl= 0,08 M)

Os resultados do planejamento experimental do estudo da remoção do Cu estão apresentados no gráfico de Pareto, na Figura 5.13, com nível de significância de 95 % para a estimativa dos efeitos principais e os efeitos de segunda e terceira ordens em valores absolutos. Na remoção do cobre a magnitude de cada efeito foi representada pelas colunas e a linha transversal às colunas correspondentes ao valor de $p = 0,05$ indicando o significado estatístico das variáveis estudadas e suas interações.

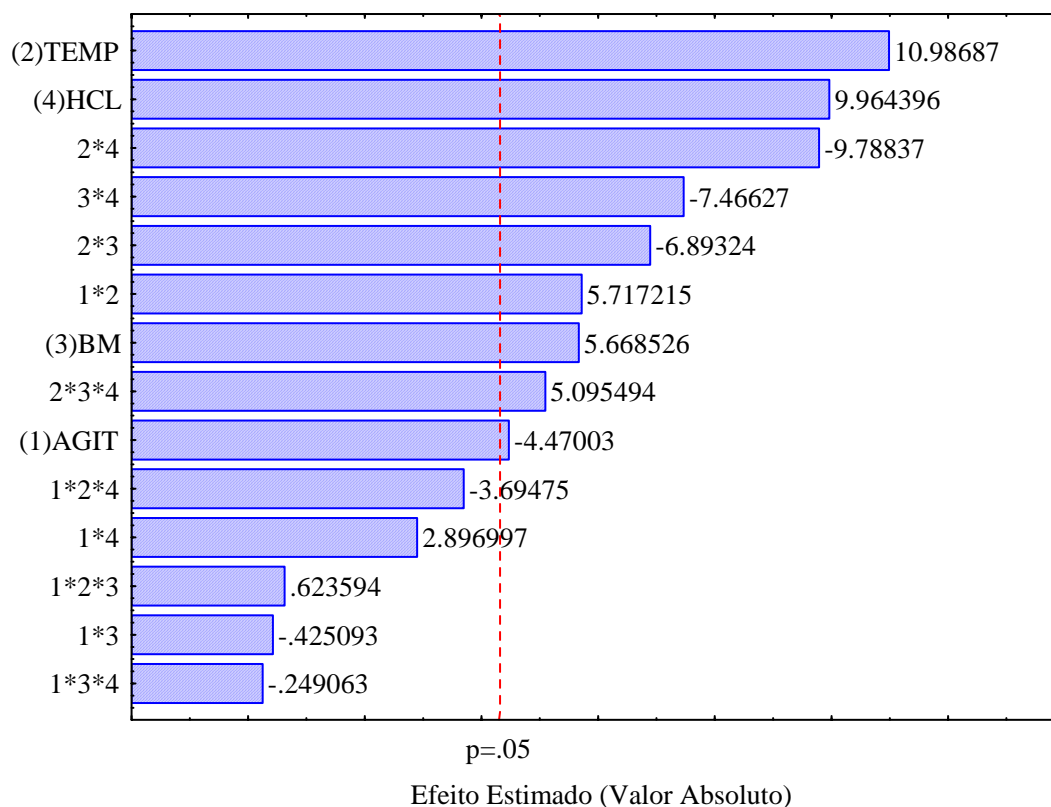


Figura. 5.13: Gráfico de Pareto para o estudo da remoção do Cobre

Na Figura 5.13 observa-se que, para um nível de confiança de 95 %, todos os fatores estudados foram significativos no processo de remoção do cobre, sendo a temperatura o fator mais importante. Pode-se observar que o efeito da interação entre os fatores TEMP*HCl, BM*CONC. HCl, TEMP*BM, AGIT*TEMP e TEMP*BM*CONC. HCl também foram significativos, entretanto com uma menor magnitude, comparada ao efeito da temperatura.

O modelo foi avaliado comparando os valores calculados com os experimentais, segundo pode ser visto na Figura 5.14. Observa-se que os valores calculados, quase na sua totalidade, se aproximam dos valores experimentais. Porém os três pontos que encontram-se afastados, representam os dados do ponto central obtidos em triplicata, o que justifica a não linearidade do modelo, podendo-se concluir que mais experimentos podem ser realizados para se obter uma melhor representação do modelo.

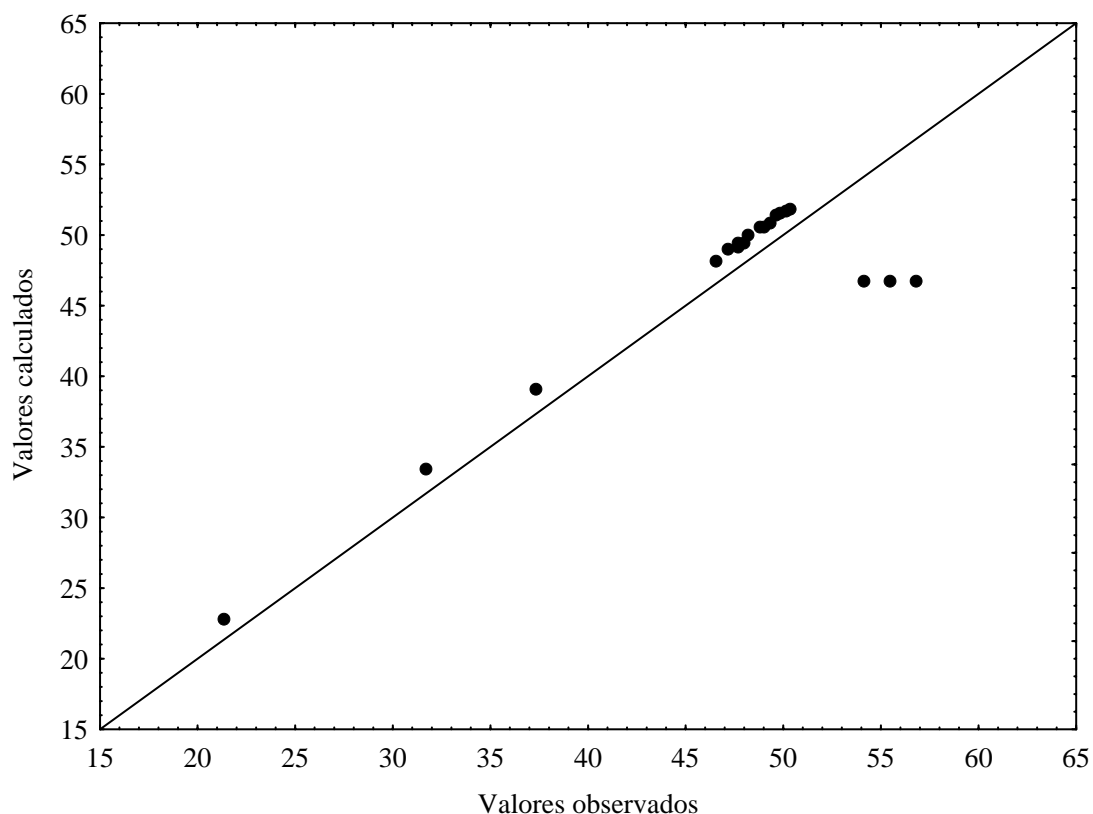


Figura. 5.14: Valores calculados versus valores experimentais para a remoção do cobre

A capacidade de remoção em função da agitação e da temperatura na remoção do cobre está apresentada na Figura 5.15. Observa-se que o aumento de temperatura favorece a capacidade de remoção do cobre. Como a elevação da temperatura implica em redução da viscosidade do óleo, esta redução de viscosidade resulta em melhores condições de transferência de massa no meio, sendo a influência da agitação menor em condições de menores viscosidades. Em temperaturas mais baixas, como as viscosidades são maiores, para se ter as mesmas condições em termos de transferência, é necessário agitações mais vigorosas.

Sabe-se que a temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura. A experiência tem mostrado que a viscosidade de um fluido é altamente influenciada pela temperatura. Aumentos na temperatura provocam redução na viscosidade de fluidos. Sendo o óleo lubrificante usado ou não, utilizados neste estudo, classificado como parafínico, portanto bastante viscoso, é de se esperar que temperaturas mais altas melhorem o processo de bio-sorção, por isso, o efeito da temperatura é uma variável importante no presente estudo.

Veglio e Beolchini (1997) concluíram que a bio-sorção aumenta à medida que se aumenta a temperatura em sistemas aquosos (Say, Nalan e Adil, 2003), observando-se o

mesmo comportamento no presente trabalho, que utilizou um meio orgânico, o óleo lubrificante usado.

Apesar da influência positiva do aumento da temperatura na capacidade de remoção para do cobre, não se deve trabalhar com temperaturas superiores a 60 °C devido ao risco da alga marinha sofrer desnaturação.

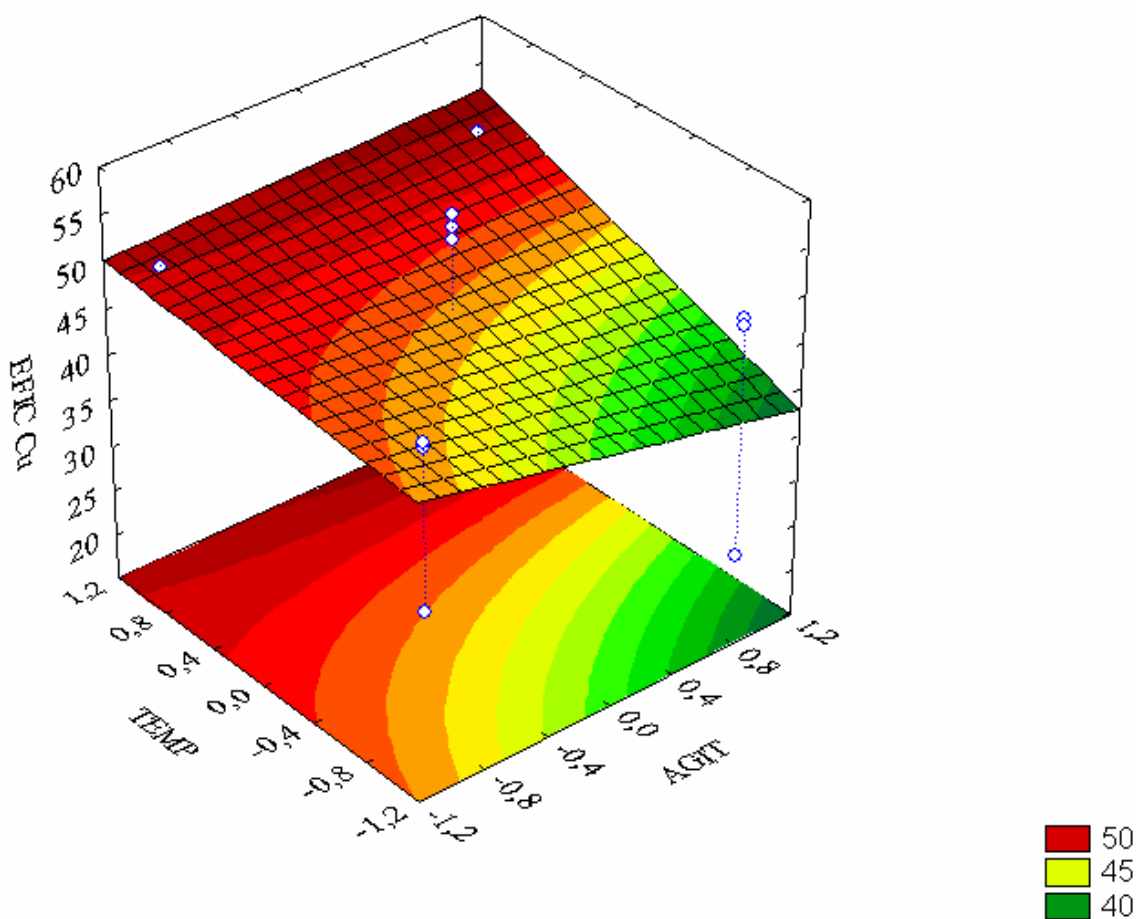


Figura. 5.15: Capacidade de remoção do cobre em função da agitação e da temperatura (para Conc. HCl= 0,08M e BM= 0,60 g)

A capacidade de remoção do cobre em função da quantidade de biomassa (BM) protonada e da concentração de HCl utilizada na protonação é mostrada na superfície de resposta na Figura 5.16.

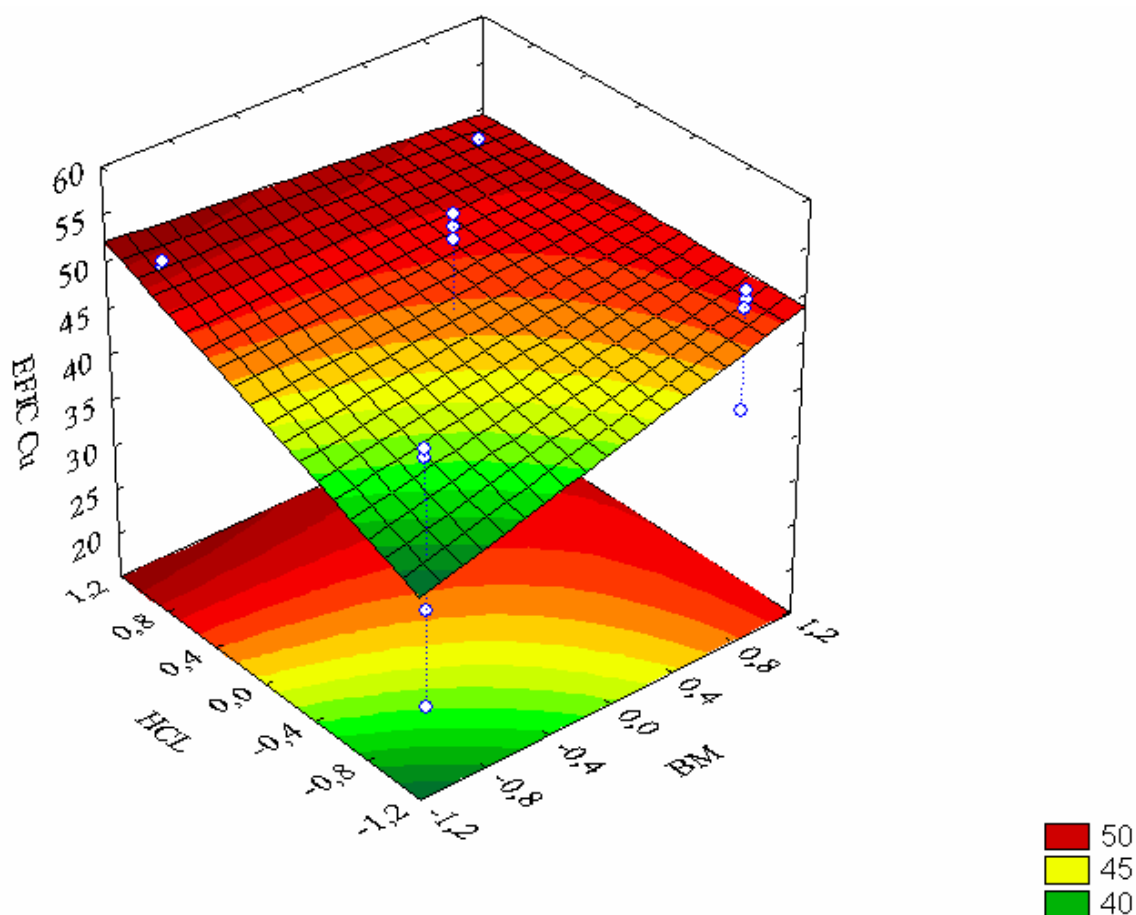


Figura. 5.16: Capacidade de remoção do cobre em função da quantidade de biomassa e concentração de HCL utilizada na protonação (para AGIT= 300 rpm e TEMP= 35 ° C)

Na Figura 5.16 pode-se observar que a protonação com altas concentrações de HCl, resultaram em maiores eficiências. No processo de biossorção ao adotar-se baixas concentrações de HCl na protonação, observa-se um aumento da eficiência com o aumento da quantidade de biomassa. Sabe-se que o HCl libera os sítios ativos da biomassa (BM), melhorando o processo. Assim, o aumento da concentração de HCl utilizada na protonação aumenta a eficiência. Quando há limitação de sítios ativos disponíveis, em que se adota baixas quantidades de ácido na protonação, parece ser necessário aumentar a quantidade de biomassa para melhorar o processo de biossorção.

A capacidade de remoção do cobre em função da velocidade de agitação (AGIT) e da quantidade de biomassa (BM) é mostrada na superfície de resposta na Figura 5.17.

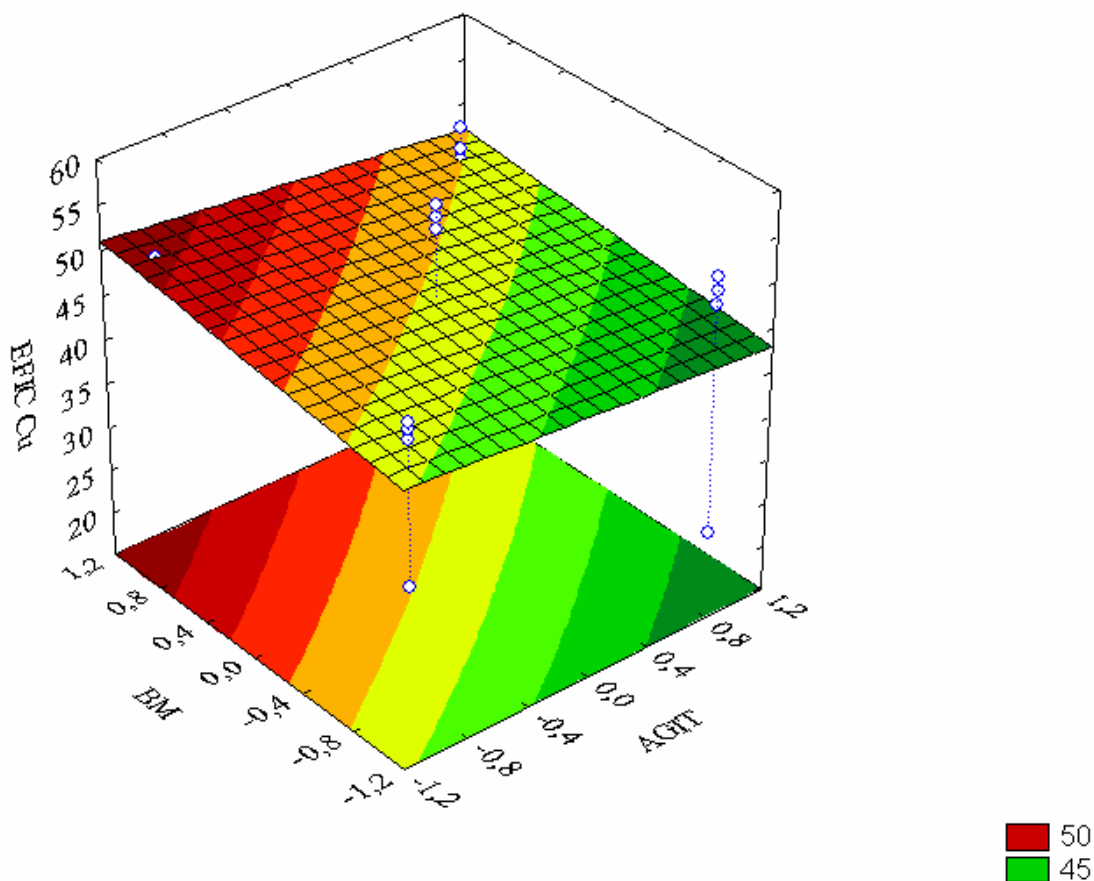


Figura. 5.17: Capacidade de remoção do cobre em função da velocidade de agitação e da quantidade de biomassa (para Conc. HCl= 0,08 M e TEMP= 35 ° C)

Na Figura 5.17 pode-se observar que para maiores quantidades de biomassa obtiveram-se maiores eficiências de remoção com baixas velocidades de agitação. Uma velocidade de agitação mais vigorosa provavelmente interfere no tempo de contato para qualquer quantidade de biomassa, resultando em uma baixa capacidade de remoção do Cobre.

O resultado do estudo da capacidade de remoção do cobre em função da velocidade de agitação e da concentração de HCl na protonação está mostrada na superfície de resposta na Figura 5.18.

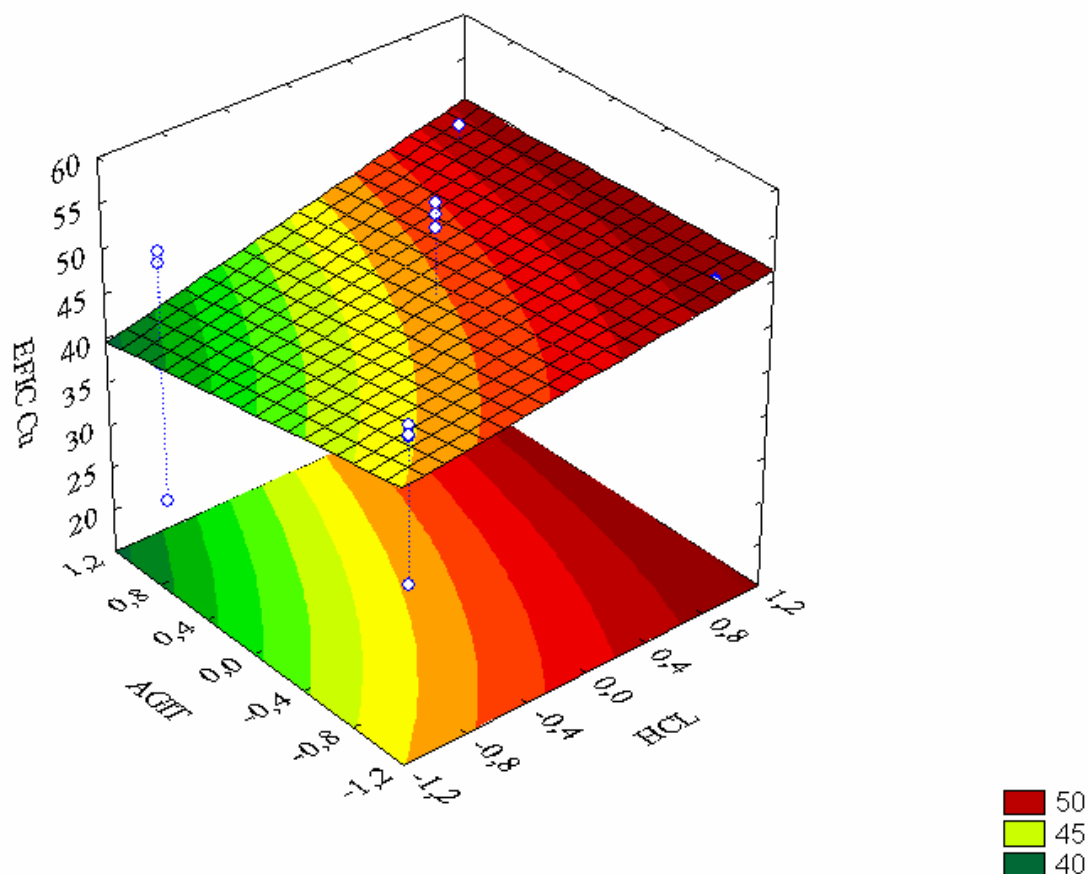


Figura. 5.18: Capacidade de remoção do cobre em função da velocidade de agitação e da concentração de HCl na protonação e (para BM= 0,60 g e TEMP= 35 ° C)

Na Figura 5.18 observa-se que, para altas concentrações de HCl adotadas na protonação, foram obtidas as maiores eficiências, para qualquer velocidade de agitação. Portanto, a velocidade de agitação não interfere na eficiência, o que sugere poder-se trabalhar com baixas velocidades de agitação para remoção de cobre.

A capacidade de remoção do cobre em função da concentração de HCl utilizada na protonação, e da temperatura, está apresentada na Figura 5.19. Observa-se igualmente que para altas temperaturas foram obtidas as maiores eficiências, sem influência do HCl utilizado na protonação. No entanto, em baixas temperaturas há influência da concentração de HCl. Neste caso para superar a dificuldade proveniente da alta viscosidade do óleo, aumenta-se a concentração de HCl para se obter eficiências mais elevadas, com maior liberação de sítios ativos.

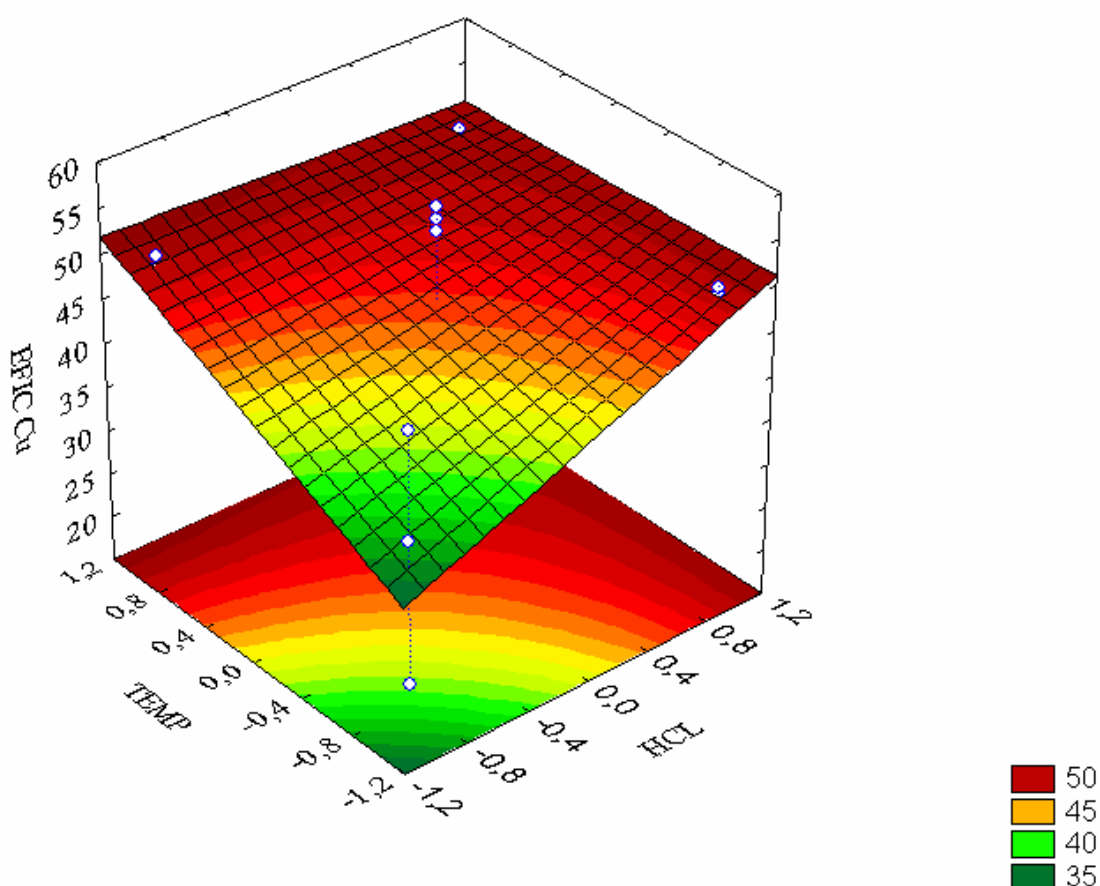


Figura. 5.19: Capacidade de remoção do cobre em função da concentração de HCl na protonação e da temperatura (para BM= 0,60 g e AGIT= 300 rpm)

O resultado do estudo da capacidade de remoção do cobre em função da quantidade de biomassa e da temperatura está apresentada na Figura 5.20. Constata-se que para altas temperaturas foram obtidas as maiores eficiências, sem a influência na quantidade de biomassa. No caso de baixas temperaturas observa-se um aumento da eficiência com o aumento da quantidade de biomassa.

Este resultado sugere que o aumento da temperatura favorece a capacidade de remoção do cobre, não importando se utiliza quantidades mínimas ou máximas de biomassa, ficando a remoção em torno de 50 %. Porém, quando não se conta com a contribuição da temperatura na redução da viscosidade do óleo, faz-se necessário aumentar na quantidade de biomassa para favorecer a remoção do cobre, isso provavelmente por que a maior quantidade de biomassa reflete em maior quantidade de sítios ativos disponíveis.

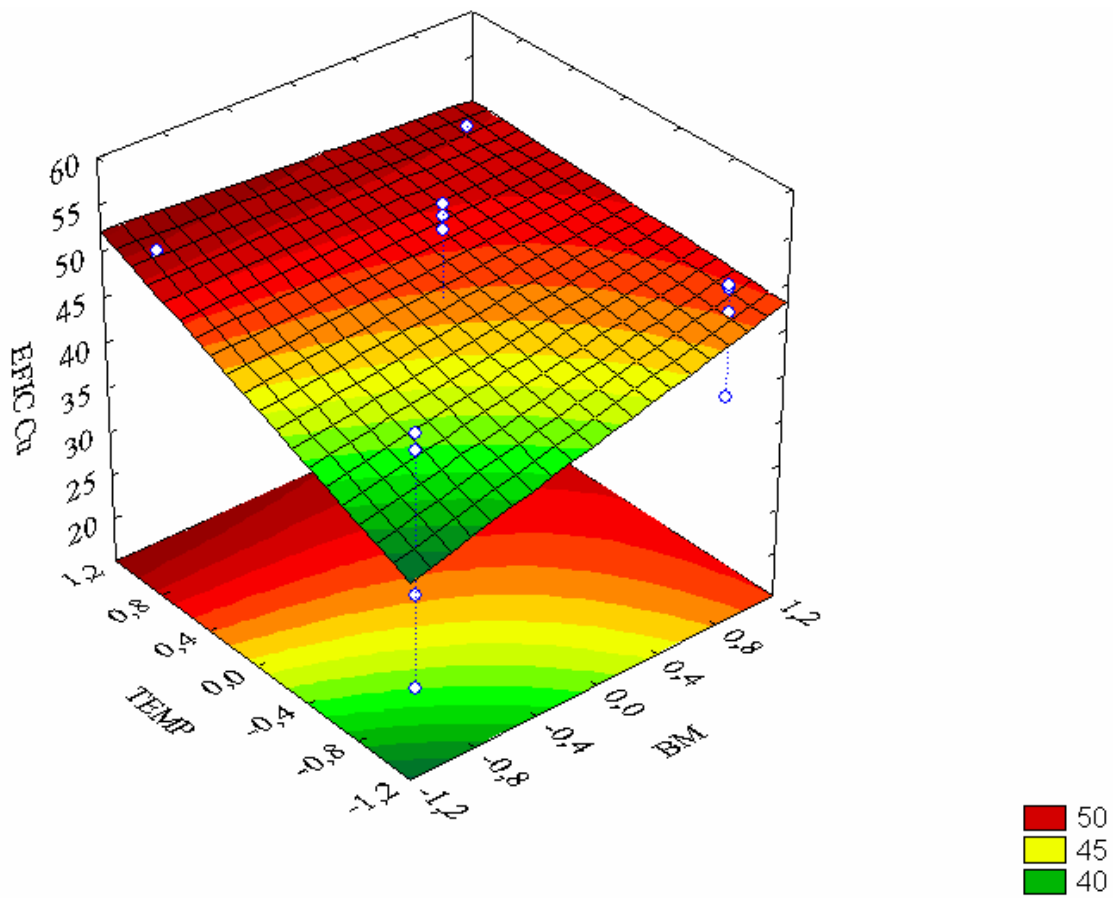


Figura. 5.20: Capacidade de remoção do cobre em função da quantidade de biomassa e da temperatura (para AGIT= 300 rpm e Conc. HCl= 0,08 M)

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou o processo de bioadsorção em um sistema orgânico tomando como modelo o óleo lubrificante usado. Após esse estudo pôde-se concluir que:

As propriedades físicas do óleo não sofreram alteração após o seu uso, ou seja, a presença de metais pesados não modifica suas propriedades. Os teores de Fe, Cu, Pb, Ni e Cr no óleo escolhido para este estudo estão dentro de faixas encontradas na literatura. Desse modo é imprescindível que, para a sua reutilização, seja feita a remoção dos metais pesados presentes.

Os testes de bioadsorção de Fe e Cu presentes no óleo lubrificante usado indicam que é possível aplicar a bioadsorção utilizando *Sargassum* sp. em meio orgânico.

Para as condições estudada, o sistema atingiu o equilíbrio antes de 100 minutos, evidenciando que a adsorção foi rápida.

Os resultados obtidos na influência da quantidade de biomassa, mostrou-se mais significativo para o cobre.

O planejamento experimental aplicado ao processo de remoção do Fe e do Cu em óleo lubrificante usado, por meio do bioadsorvente *Sargassum* sp, levou às seguintes conclusões:

No gráfico de Pareto para o Fe verificou-se que, para uma confiança de 95 %, o efeito da quantidade de biomassa (BM) foi o único significativo, levando a supor que essa quantidade de biomassa foi limitante. Os efeitos de interação também foram estatisticamente significativos. Para o cobre a temperatura foi a variável mais significativa, seguida da concentração de HCl na protonação da alga. A quantidade de biomassa usada e a velocidade de agitação também foram significativas.

O efeito da temperatura na remoção do Cu foi sempre superior a qualquer outro efeito das variáveis estudadas. Com relação ao ferro, as menores temperaturas favoreceram o processo, frente a qualquer outra variável estudada.

Para o Cu, a utilização de maior concentração de HCl na protonação é mais relevante que a quantidade de biomassa utilizada. Para o Fe, o efeito da concentração de HCl foi semelhante, alterando-se apenas no caso de baixa velocidade de agitação, em que menor concentração de HCl favoreceu o processo.

A quantidade de biomassa utilizada na bioextração do cobre superou o efeito da velocidade de agitação, quando se empregou baixa concentração de HCl na protonação. Na bioextração do ferro este efeito foi superado por qualquer outro efeito das variáveis estudadas.

Quanto à velocidade de agitação, seu efeito foi superado por qualquer outro efeito das variáveis estudadas na bioextração do cobre. Chegou-se à mesma conclusão na bioextração do ferro, salvo quando se empregou alta concentração de HCl na protonação. Neste caso, elevadas velocidades de agitação favoreceram o processo de bioextração do ferro.

A partir dos resultados obtidos na investigação para se obter uma nova metodologia para remoção de metais pesados presentes em óleo lubrificante automotivo usado, pode-se concluir que o sistema nas condições estudadas é promissor.

CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, I., MOCTEZUMA-ZÁRATE, M. G., CÁRDENAS, J. F.; GUTIÉRREZ, C., **Bioadsorción de cádmio (II) em solución acuosa por biomásas fúngicas**, *Información Tecnológica, La Serena*: v.18, n.1, p.9-14, 2007.

ADERHOLD, D.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J., **The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives**, *Bioresource Technology*, v.58, n.1, p. 1-6, 1996.

AJMAL, M.; RAO, R. A. K.; SIDDIQUI, B. A., **Studies on removal and recovery of Cr (VI) from electroplating wastes**, *Wat. Res.*, Grã-Bretanha: Elsevier Science Ltd., v.30, n.6, p.1478-1482, 1996.

AKSU, Z.; KUTSAL, T. A., **Bioseparation process for remove lead (II) ions from wastewater by using *C. vulgaris***, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*,v.52, p.109-118, 1991.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C., **Chemical Principles of Environmental Pollution**. 1ª Edição, Grã-Bretanha, Capítulo 2, p.140-159, 1994.

BARROS JÚNIOR, L. M., **Biossorção de Metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo**. Dissertação(Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R .E., **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.

BONEY, A. D., **A biology of marine algae**, *Hutchinson Educational Ltd.*, New York, p.216, 1966.

BRADY, D., DUNCAN, J. R., **Bioacumulation of metal cations by *Saccharomyces cereviase***. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v.41, p.149-154, 1994.

BRANCO, S. M., **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária**. 3ª Edição, São Paulo: Covênio CETESB/ASCETESB, 1986.

BRANDWEIN, D. I.; BROOKMAN, G. T., **Regulations of heavy metals in chemistry industry**, *Environmental Progress*, v.1, n.1, p.455-470, 1982.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; JÚNIOR, A. A. D. S.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C., **Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de cu(ii) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente**. *Química. Nova*, v.30, n. 3, p.548-553, 2007

CLARK, J. O. E., *Química-Série Prisma*. **Tradução: FERRO, F.C.** Edição melhoramentos, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1970.

COSSICH, E. S., **Biossorção de cromo (III) pela biomassa de alga marinha *Sargassum* sp.**, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, Brasil, 2000.

COSTA, A. C. A.; GONÇALVES, M. M. M.; MESQUITA, L. M. S.; GRANATO, M., **Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica**, *Metalurgia e Materiais*, v.51, n.446, p.872-877, 1995.

COTTRELL, A. H. **Introdução à Metalurgia**. 2ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1976.

CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; CARR, D.; WATSON, J. R.; CLARKE, H. J.; CRIST, D. R., **Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange in adsorption models and reassessment of Scatchard plots; ions exchange reates and equilibria compared with calcium alginate**, *Environmental Science & Technology*, v.28, p.1859-1866, 1994.

CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; GUPTILL, P. W. ESLINGER, J. M.; CRIST, D.R., **Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by proton**, *Environmental Science & Technology*, v.24,n.3, p.337-342 1990.

CRIST, R.H.; OBERHOLSER, K.; MCGARRITY, J., **Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminum**, *Environmental Science & Technology*, v.26, n.3, p.496-502, 1992.

CRIST, R. H.; OBERHOLSER, K.; SHANK, N. M.; NGUYEN, M., **Nature of bonding between metallic ions in algal cell walls**, *Environmental Science & Technology*, v.15, n.10, p.1212-1217, 1981.

DÖNMEZ, G. C.; ASKU, Z.; ÖZTÜRK, A.; KUTSAL, T., **A Comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae**, *Process Biochemistry*, v.34, p.885-892, 1999.

DREISBACH, R. H., **Manual de Envenenamentos-Diagnóstico e Tratamento**. Tradução: SCHVARTSMAN, S. São Paulo: Editora da USP, 1975.

DUARTE, M. M. M. B., **Biossorção de chumbo por algas arribadas**, Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, DQ/PPGQ, 2001.

FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S. D.; OLIVEIRA, L. D. S. C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C., **Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb²⁺ por *saccharomyces cerevisiae***, *Química Nova*, v. 30, p. 1188-1193, 2007.

FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; CIMINELLI, V. S. T.; RODDICK, F. A., **Biosorption of metals in Brown seaweed biomass**, *Water Resource*, v.34, n.1, p.196-204, 2000.

FOUREST, E.; VOLESKY, B., **Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans***, *Environmental Science & Technology*, v.30, p.277-282, 1996.

GADD, G. M., **Biosorption**. *Chemistry & Industry*, v.2, p.421-426, 1990.

GARDEA-TORRESDEY, J. L.; BECKER-HAPAK, M. K.; HOSEA, J. M., DARNALL, D.W., **Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding**, *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.9, p.1372-1378, 1990.

GHIORSE, W. C., **Applicability of ferromanganese-depositing microorganisms to industrial metal recovery process**, *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, v.19, p.141-148, 1986.

GREENE, B.; MCPHERSON, R.; DARNALL, D., **Algal sorbents for selective metal ion recovery, em Metals Speciation**, Separation and Recovery, Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, USA, p.315-332, 1986.

GULYAEV, A. **Physical Metallurgy**, 1ª Edição, Moscou: Mir Publishers, v.1, p.11-19, 1980.

GUPTA, G.; TORRES, N., **Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent**, *J. of Hazardous Materials*, Grã-Bretanha: Elsevier Science, v.57, n.1, p.243-248, 1998.

HASHIM, M. A.; CHU, K. H., **Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds**, *Chemical Engineering Journal*, v.97, p 249–251, 2004.

HAYASHI, A. M., **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas**, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, Brasil, 2001.

HOINACKI, E., **Peles e couros: origens, defeitos e industrialização**. 2ª Edição, Porto Alegre: Serviço Nacional de Aprendizagem industrial, p.276-293, 1989.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G., **Manual básico de processamento do couro**. Porto Alegre: Serviço Nacional de Aprendizagem industrial, p.276-293, 1994.

INCO. Nickel. Disponível em: <http://www.inco.com/info/nickel/vital/nicke01g.htm>, Acessado em 2001.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C.R. **Adsorção de íons Cu^{+2} em latossolo vermelho-amarelo húmico.** *Química Nova*: Sociedade Brasileira de Química, v.23, n.1, p.5-11, 2000.

JOST, P. T., **Tratamento de efluentes de curtume.** Rio de Janeiro: Confederação Nacional da Indústria, 1990.

KAPPOR, A.; VIRARAGHAVAN, T., **Fungal biosorption an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review,** *Bioresource Technology*: v.53, p.195-206, 1995.

KRATOCHVIL, D.; FOUREST, E.; VOLESKY, B., **Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column,** *Biotechnology Let.*, v.16, n.17, p.777-782, 1995.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.; DEMOPOULOS, G., **Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column,** *Water Research*, v.31, n.09 p.2327-2339, 1997.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B., **Advances in the biosorption of heavy metal,** *Trends in Biotechnology*, v.16, n.7, p.291-300, 1998.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B., **Multicomponent biosorption in fixed beds,** *Water Research*, v.34, n.12, p.3186-3196, 2000.

KUYUCAK, N., VOLESKY, B., **Desorption of cobalt-laden algal,** *Biotechnology and Bioengineering*, v.33, n.7, p.815-822, 1989.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B., **Accumulation of cobalt by marine alga,** *Biotechnology Bioengineering*, v.33, p.809-814, 1989a.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B., **Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions,** *Biotechnology Letters*, v.10, n.2, p.137-142, 1988.

LEE, J. D., **Química Inorgânica não tão concisa.** São Paulo, Edgard Blucher, 452p., 1997.

LEUSCH, A.; HOLAN, Z. R.; VOLESKY, B., **Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically reinforced biomass of Marine algae**, *J. Chemistry Technology Biotechnology*, v.62, n.3, p.279-288, 1995.

LUIZ, G. S. S., ANDRÉ, L. V. O., RENATA, B. L., DÉBORA, M. O. E PRISCILA, G. X. **Remoção de Mercúrio de Efluentes Líquidos da Indústria Soda-Cloro usando Sargassum sp.** *SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL STA – 36*, 2006.

MOURA, C. R. S.; CARRETEIRO, R. P., **Lubrificantes e lubrificação** Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1978.

MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C., **Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery**, *Current Science*, v.61, n.6, p.379-385, 1991.

OLIVEIRA, E. C.; OLIVEIRA, M. C.; SAITO, R. M.; GAROFALO, G. M. C., **Carragenas: algas polivalentes**. *Ciência Hoje*, v.14, n.81, 1992.

VÁSQUEZ, T. G. P., Avaliação da Remoção de Cd e Zn de Solução aquosa por Biossorção e Bioflotação com *Rhodococcus opacus*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro(PUC), Departamento de Ciência dos Materiais, 109 f, 2005.

PUMPEL, T.; SCHINNER, F., **Metal biosorption: a structured data space**, *Researh Microbiol.*, v.148, n.6, p.514-515, 1997.

RAPOPORT, A. I.; MUTER, O. A., **Biosorption of hexavalent chromium by yeasts**, *Process Biochemistry.*, v.30, n.2, p.145-149, 1995.

RIVERA, J. P.; TAPIA, N. H.; CÓRDOVA, C. C.; YARANGO, A. R.; TORRES, F. D.; ROJAS, N. P., Bioadsorción del Cu (II) por el alga marina pretatada *Grateloupia doryophora* (*Rhodophyta*), *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, v.5, n.1, p.75-79, 2002.

RUBEN, S., **Manual de elementos químicos. Tradução:** FERRÃO, L.P.C.: 1ª Edição, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo/Editora Edgard Blücher Ltda, 1970.

SAG, Y.; KUTSAL, T., **Fully competitive biosorption of chromium (VI) and iron (III) ions from binary metal mixtures by *R. arrizus*: use of the competitive Langmuir model**, *Process. Biochemistry.*, v.31, n.6, p.573-585, 1996.

SAG, Y., KUTSAL, T. **The selective biosorption of chromium(VI) and copper(II) ions from binary metal mixtures by *R. arrizus***, *Process Biochemistry*, v.31, n.6, p.561-572, 1996b.

SANDBAU, E; SANDBAU, P.; PULZ, O.; ZIMMERMANN, M., **Heavy metal sorption by marine algae and algal by-products**. *Acta Biotechnol.*, v.16, p.103-119, 1996.

SARAVIA, R. A.; TAVARES, C. R. G., **Utilização de macroalgas como bioadsorventes no tratamento de efluentes de curtumes**, In Anais Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, I, Fortaleza, p.232-238, 1997.

SAY, R.; NALAN, Y; ADIL, D., **Biosorption of Cadmium, Lead, Mercury and Arsenic ions by the fungus *Penicillium purpurogenum***, *Separation Science and Technology*: v.38, n.9, p.2039-2053, 2003.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B., **Modeling of proton-metal ion exchange in biosorption**. *Environmental Science & Technology*, v.29, n.12, p.3049-3058, 1995.

SCHMITT D.; MÜLLER A.; CSOGOR Z.; FRIMMEL, F. H; POSTEM, C., **The adsorption kinetics of metal ion onto different microalgae and silicous earth**, *Water Resource*, v.35, n.3, p.779-785, 2001.

SEGURADO, J.E.S. **Elementos de Metalurgia**. Lisboa: Biblioteca de Instrução Profissional-Livros do Povo, p. 351-361, 1914?.

SHARMAD, D. C.; FOUREST, C. F., **Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat**, *Wat. Res.*, v.27, n.7, p.1201-1208, 1993.

SIEGEL, B. Z.; SIEGEL, S. M.; CRC Crit. Ver.Microbiol, v.10, 1973 apud CRIST, R. H.; OBERHOLSER, K.; SHANK, N. M.; NGUYEN, M., **Nature of bonding between metallic ions in algal cell walls**, *Environmental Science & Technology*, v.15, n.10, p.1212-1217, 1981.

SILVA, E. A., Estudo da remoção dos íons Cromo(III) e Cobre(II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp. Tese (Doutorado), Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 163 p, 2001.

SIMMONS, P.; TOBIN, J. M.; SINGLETON, I., **Consideration on the use of commercially available yeast biomass for the treatment of metal-containing effluents**, *J. Ind. Microbiol.*, v.14, p.140-246, 1995.

TING, Y. P.; LAWSON, F.; PRINCE, I. G., **Uptake of cadmium and zinc by alga *Chlorella vulgaris*: Multi-Ion Situation**, *Biotechnol. Bioeng.*, v.37, p.445-455, 1991.

TOBIN, J. M., COOPER, D. G.; NEUFELD, R.J., **Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass**, *Applied and Environmental Microbiology*: v.47, n.4, p.821-824, 1984.

TOBIN, J. M.; WHITE, C.; GADD, G. M., Metal accumulation by fungus: applications in environmental biotechnology. *Journal of Industrial Microbiology*, v.13, p. 126-130, 1994.

TSEZOS, M.; VOLESKY, B., **Biosorption of uranium and thorium**, *Biotechnology and Bioengineering*, v.23, p.583-604, 1981.

UFRJ/IF. **Cobre. Disponível em:** <http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e02910.html>, Acessado em 2001.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F., **Removal of metals by biosorption: a review**, *Hydrometallurgy*: v.44, n.33, p.301-316, 1997.

VOLESKY, B., **Biosorption of heavy metals**, CRC Press Inc., Boca Raton, Boston, p.396, 1990.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R., **Biosorption of heavy metals**, *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*, p. 235-251, 1995.

VOLESKY, B.; PRASETYO, I., **Cadmium removal in a biosorption column**, *Biotechnology and Bioengineering*, vol.43, n.11, p.1010-1015, 1994.

VOLESKY, B., **Biosorption by fungal biomass**, In Volesky, *Biosorption of heavy metals*, CRC Press, cap. 2.3, p.139-172, U.S.A., 1990 (a).

VOLESKY, B.; YANG, J.; **Cadmium biosorption rate in protonated Sargassum biomass**, *Environmental Science & Technology*, 1998.

WILDE E. W.; BENEMANN, J., **Bioremoval of heavy metals by the use of microalgae**, *Biotechnol Adv.*, v.11, n.4, p.781-812, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Chromium. Environmental Health Criteria**, 61. Finlândia: World health organization, 1988.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T., **Heavy-metal removal aqueous by fubgus Mucor rouxii**, *Water Research*: v.37, n.10, p.4486-4496, 2003.