

ARIANY CAVALIERI NEVES

**RESINA DA PAINEIRA: CARACTERIZAÇÃO, IMPREGNAÇÃO COM
NANOPARTÍCULAS FERROMAGNÉTICAS E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
DERIVADOS DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

N518r
2022
Neves, Ariany Cavaleri, 1996-
Resina da paineira: caracterização, impregnação com nanopartículas
ferromagnéticas e aplicação na remoção de derivados de petróleo /
Ariany Cavaleri Neves. - Viçosa, MG, 2022.
1 dissertação eletrônica (103 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de
Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 92-103.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.162>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Resinas. 2. Hidrogéis. 3. Nanopartículas. 4. Derramamento de óleo. 5.
Nanotecnologia. I. Queiroz, Maria Eliana Lopes Ribeiro de, 1958-. II.
Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 547.8434

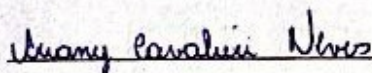
ARIANY CAVALIERI NEVES

**RESINA DA PAINEIRA: CARACTERIZAÇÃO, IMPREGNAÇÃO COM
NANOPARTÍCULAS FERROMAGNÉTICAS E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE
DERIVADOS DE PETRÓLEO**

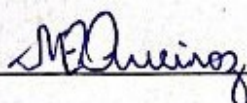
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 24 de janeiro de 2022.

Assentimento:



Ariany Cavalieri Neves
Autora



Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
Orientadora

A Deus, aos meus pais, Valeria e Wanderson, pelo amor incondicional e por me incentivarem e a minha querida irmã, Ana, pela amizade e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha querida orientadora, Prof. Maria Eliana, por toda a dedicação, carinho, aprendizado e companheirismo ao longo desses anos e além disso, por me dar a oportunidade de participar e fazer parte da família LAQUA.

Ao meu coorientador Prof André Fernando, pela orientação, amizade, pelos ensinamentos.

A banca por ter aceitado o convite de participar da minha defesa.

Agradeço ao melhor grupo de pesquisa, LAQUA, por terem me acolhido, por todo ensinamento e conselhos, por todo compartilhamento durante as conversas, pelos cafezinhos e todo conhecimento adquirido, vou sempre levar um pedacinho de cada um comigo.

Ao professor Nelson e a Amanda, por me disponibilizarem o material para pesquisa e por toda disponibilidade sempre.

Aos professores do Departamento de Física e do Núcleo de Microscopia e Microanálise pelo auxílio nas análises feitas ao longo do mestrado.

Aos órgãos de fomento, CAPES e FAPEMIG e em especial a CNPq, pela concessão da bolsa.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Agradeço a Deus por ele me iluminar e proteger todo esse tempo.

Agradeço aos meus pais, Wanderson e Valeria, por serem a minha base e me apoiarem incondicionalmente, e a minha irmã Ana por sempre estar ao meu lado me incentivando.

Agradeço a toda minha família pelo apoio, carinho, amor, amparo e por todas as rezas.

Agradeço a todos meus amigos de Timóteo e de Viçosa pelo apoio, companheirismo e pelos momentos de descontração. Em especial a Carol e a Lorena mesmo longe sempre me escutando, me incentivando e acreditando em mim. Aos meus amigos Brenda, Rafa, Andresa e André por serem tão presente e por ser amparo a qualquer momento.

As minhas amigas Daniela e Juliana, por sempre me motivarem e me incentivarem.

Aos meus dois melhores amigos Jayme e Luis pelo companheirismo ao longo de todos os anos e por sempre acreditar e me apoiar.

A minha amiga Sofia, por não medir esforços para ver esse momento acontecer e por cuidar tão bem de mim sempre.

Aos meus queridos amigos Arthur e Amanda, por serem sempre tão presentes e incentivadores de que tudo iria dar certo.

A Thatianne e Yasmin por terem me recepcionado tão bem nesse final e ter me escutado e me motivado sempre.

Agradeço às minhas queridas amigas e companheiras de república (602 e 902), por serem a minha família em Viçosa e compartilharem ao meu lado tantos momentos bons e serem apoio nos dias mais difíceis.

Ao meu amor, Bruno, por estar ao meu lado, incentivar e sempre buscar fazer o melhor por mim e principalmente por ter me tranquilizado tanto nessa reta final.

RESUMO

NEVES, Ariany Cavalieri, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2022. **Resina da paineira: caracterização, impregnação com nanopartículas ferromagnéticas e aplicação para remoção de derivados de petróleo.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

A *Ceiba speciosa* St. Hil popularmente conhecida como paineira é uma árvore com grande importância na recuperação de ecossistemas degradados. Pouco se sabe sobre sua composição, sendo relatado apenas que alguns monossacarídeos que fazem parte da sua estrutura. Por ensaios prévios sabe-se que a resina da paineira apresenta alta capacidade de retenção de água, podendo ser considerada um hidrogel. A tendência atual é voltada para a utilização de materiais renováveis, porém a realidade é que ainda há uma enorme dependência dos produtos petrolífero e toda vez que há uma exploração, produção, transporte, armazenamento ou consumo de produtos petrolíferos o risco. A utilização de nanopartículas com biossorventes se mostra um caminho promissor para remoção, pois, além de diminuir a quantidade de matéria prima para se produzir as nanopartículas, os biossorventes trazem algumas melhorias físico-químicas e na maioria das vezes são produtos descartados ou inexplorados, seja de indústrias ou do próprio meio ambiente. Neste contexto, a fim de compreender as características físicas e químicas da resina da paineira, a mesma foi caracterizada através de técnicas difração de raio-X (XRD) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM), além de avaliar seu comportamento em diferentes tipos de soluções eletrolíticas em concentrações diferentes (0,001 mol/L e 0,01 mol/L) e em diferentes pH e temperaturas. A resina apresentou um inchamento em pH=11,00 em até 37 vezes o valor da sua massa inicial, possivelmente devido a um maior número de cargas elétricas livres, o que aumenta a interação com as moléculas de água. O que pode caracterizar a mesma como um hidrogéis superabsorventes (SAH'S). Realizou-se a síntese das nanopartículas de magnetita (MNP) e da resina impregnada com óxido de ferro (R-MNP) obtendo como conversão 87% e 79% respectivamente. Foi realizado um planejamento fatorial para avaliar a remoção dos óleos diesel (D), óleo de motor novo (OMN) e óleo de motor usado (OMU) sendo que os parâmetros avaliados foram o tempo de contato, a temperatura e a quantidade de material utilizado para a remoção. Observou-se uma remoção de D de $89,86 \pm 2,08\%$ quando utilizando 50 mg de R-MNP, a 5 °C e tempo de contato de 30 min. Para o OMN a remoção foi de $70,05 \pm 3,42\%$ usando 70 mg de MNP, 5 °C e tempo de contato de 30 min. Enquanto o OMU a remoção foi de $72,14 \pm 5,78 \%$ usando 50 mg de MNP, 45 °C e tempo de

30 min. A temperatura foi o parâmetro mais significativo de acordo com os gráficos de Pareto (95% de confiança) para todas as amostras de óleo consideradas neste estudo.

Palavras-chave: Paineira. Resina. Caracterização. Derramamento de óleo. Bionanocompósito magnético. Nanotecnologia. Hidrogéis.

ABSTRACT

NEVES, Ariany Cavalieri, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2022. **Paineira resin: characterization, impregnations with ferromagnetic nanoparticles and application to remove of petroleum derivatives.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Ceiba speciosa St. Hil popularly known as paineira is a tree with great importance in the recovery of degraded ecosystems. Little is known about its composition, being reported only that some monosaccharides that are part of its structure. From previous tests, it is known that the pan resin has a high water retention capacity, and can be considered a hydrogel. The current trend is towards the use of renewable materials, but the reality is that there is still a huge dependence on petroleum products and every time there is an exploration, production, transport, storage or consumption of petroleum products, there is a risk. The use of nanoparticles with biosorbents is a promising way for removal, because, in addition to reducing the amount of raw material to produce the nanoparticles, biosorbents bring some physicochemical improvements and most of the time they are discarded or unexplored products, either industries or the environment itself. In this context, in order to understand the physical and chemical characteristics of the paineira resin, it was characterized using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques, in addition to evaluating its behavior in different types. of electrolyte solutions at different concentrations (0.001 mol/L and 0.01 mol/L) and at different pH and temperatures. The resin showed swelling at pH=11.00 up to 37 times its initial mass, possibly due to a greater number of free electrical charges, which increases the interaction with water molecules. What can characterize it as a superabsorbent hydrogels (SAH'S). The synthesis of magnetite nanoparticles (MNP) and resin impregnated with iron oxide (R-MNP) was carried out, obtaining 87% and 79% conversion respectively. A factorial design was carried out to evaluate the removal of diesel oil (D), new engine oil (OMN) and used engine oil (OMU) and the parameters evaluated were the contact time, temperature and the amount of material used. for removal. A D removal of $89.86 \pm 2.08\%$ was observed when using 50 mg of R-MNP, at 5 °C and contact time of 30 min. For OMN the removal was $70.05 \pm 3.42\%$ using 70 mg of MNP, 5 °C and contact time of 30 min. While the OMU, the removal was $72.14 \pm 5.78 \%$ using 50 mg of MNP, 45 °C and a time of 30 min. Temperature was the most significant parameter according to Pareto charts (95% confidence) for all oil samples considered in this study.

Keywords: Paineira. Resin. Characterization. Oil spill. Magnetic bionanocomposite. Nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** A) Foto da *Ceiba speciosa* St. Hil; B) Foto do fruto (paina) e sementes; C) Detalhe da floração; D) Detalhe do tronco mostrando os espinhos presentes o que é característico da espécie.25
- Figura 2:** Monossacarídeos encontrados na resina da paineira.27
- Figura 3:** Aplicação do Hidrogel: Na agricultura, fraldas descartáveis, cicatrização de feridas, liberação controlada de drogas, lentes de contatos e engenharia de tecido.30
- Figura 4:** Principais produtos do refino de um barril de petróleo bruto, sendo eles o querosene, diesel, nafta, gás liquefeito de petróleo, combustível de navio (bunker) e o coque.36
- Figura 5:** Esquema das principais técnicas utilizada para controlar os derramamentos de petróleo em água local, regional ou nacional.38
- Figura 6:** Barreiras sendo utilizadas para evitar que o óleo se espalhe.39
- Figura 7:** Skimmers recuperando o óleo por sucção39
- Figura 8:** Queima *in situ* usada no derramamento de óleo no Deepwater Horizon no golfo do México.40
- Figura 9:** Mecanismo de dispersão de óleo). A) Aplicação de dispersante em óleo. B) O surfactante se localiza na interface. C) Dispersão da mancha de em gotículas.41
- Figura 10:** Descrição da sorção: (a) transporte de sorbato para a superfície do material; (b) processo de absorção - transporte para o interior do sólido causando inchaço. (c) Processo de adsorção - deposição superficial por afinidade entre espécies químicas.42
- Figura 11:** Ilustração da remoção de óleo da superfície da água sob um campo magnético externo. A) Óleo de motor sobre água na placa de petri e nanopartículas de óxido de ferro. B)

adicionado a nanopartículas na solução. C) Imã inserido no experimento. D) Coletado as nanopartículas e óleo de motor por atração magnética.....	43
Figura 12: Resinas pós-tratamento de secagem, trituração e peneiramento (2 mm).....	46
Figura 13: Resinas pós-tratamento apresentando colorações distintas (preta e marrom avermelhada).	47
Figura 14: Síntese das nanopartículas de magnetita (MNPs). A) Béquer contendo a solução com os íons de Fe ²⁺ e Fe ³⁺ com agitação constante e temperatura de 80 °C. B) Gotejamento do hidróxido de amônio na solução com formação das MNPs, seguido de 30 min de agitação a T constante. C) Após 30 min, material deixado em repouso para atingir temperatura ambiente. D) Centrifugação, secagem em estufa a 45 °C e obtenção da MNPs seca.	50
Figura 15: Procedimento para o estudo de remoção dos óleos através da nanopartícula ou da resina.....	54
Figura 16: Espectro de FT-IR da resina preta (-) e da resina avermelhada (-).....	55
Figura 17: A) Representação esquemática de polímeros amorfos. B) Representação esquemática de polímeros cristalinos	56
Figura 18: Difratograma de raios X da resina preta e da resina avermelhada.	56
Figura 19: Imagens de microscopia eletrônica dos materiais com ampliação de 500 vezes para A (resina preta) e de 600 vezes para B (resina avermelhada).	57
Figura 20: Resina avermelhada em pH=11,0 e temperatura de 45 °C: A) tempo 0 B) em 30 min C) em 4 h D) Após 24 h.....	59
Figura 21: Resina preta em pH=11 e temperatura de 45 °C: A) tempo 0. B) Após 24 h.	59

Figura 22: Comportamento da resina vermelha frente a variação de pH em cada temperatura.	60
Figura 23: Relação entre o pKa e razão $1/T$	61
Figura 24: Comportamento da resina preta frente a variação de pH em cada temperatura.....	62
Figura 25: Relação da variação da concentração $q_eC(L)$ liberada pela resina preta e avermelhada no pH=11,00, na temperatura de 20 °C ao longo do experimento.	63
Figura 26: Relação da variação da concentração $q_eC(L)$ liberada pela resina preta e avermelhada no pH=11,00, na temperatura de 25 °C ao longo do experimento.	64
Figura 27: Relação da variação da concentração $q_eC(L)$ liberada pela resina preta e avermelhada no pH=11,00, na temperatura de 35 °C ao longo do experimento.	64
Figura 28: Relação da variação da concentração $q_eC(L)$ liberada pela resina preta e avermelhada no pH=11,00 na temperatura de 45 °C ao longo do experimento	65
Figura 29: Espectros das soluções, em diferentes valores de pH, que estavam em contato com a resina avermelhada na temperatura de 45°C.	66
Figura 30: Espectros das soluções, em diferentes valores de pH, que estavam em contato com a resina avermelhada na temperatura de 35°C.	67
Figura 31: Espectros das soluções, em diferentes valores de pH, que estavam em contato com a resina avermelhada na temperatura de 25°C e 20°C	67
Figura 32: Espectros das soluções, em diferentes valores de pH, que estavam em contato com a resina preta na temperatura de 45°C	68

Figura 33: Relação entre a massa final e a massa inicial (mf/mi) da resina avermelhada em função do íon presente na solução aquosa.....	69
Figura 34: Relação entre a massa final e a massa inicial (Mf/Mi) da resina preta em função do íon presente na solução aquosa.....	70
Figura 35: Célula unitária de Fe ₃ O ₄ nos planos de direção (001) compreendendo átomos de FeA, FeB e átomos de oxigênio.	71
Figura 36: Difratoograma da magnetita com fonte de radiação de Mo K α 1 com comprimento de onda de 0,71 Å.	72
Figura 37: Difratoogramas dos materiais: nanopartículas de magnetita (MNP) e resina impregnada com óxido de ferro (R-MNP)	72
Figura 38: Espectros de infravermelho da magnetita (MNP) e da resina impregnada (R-MNP).....	73
Figura 39: Imagens de microscopia eletrônica A) ampliada em 1000 vezes da R-MNP. B) ampliada em 100 vezes da R-MNP. C) ampliada 3000 vezes da MNP. D) ampliada 3000 vezes da MNP.....	74
Figura 40: Resultado de elementos químicos presentes na MNP.	75
Figura 41: Resultado de elementos químicos presentes na R-MNP.	75
Figura 42: Mancha de óleo na superfície da água e posteriormente adição das MNP sobre a mancha de óleo.....	76
Figura 43: Infravermelho do OMN (óleo de motor sujo), OMU (óleo de motor usado) e D (diesel)	77

Figura 44: A) MNP após a retirada de óleo diesel. B) R-MNP após a retirada de óleo diesel.	78
Figura 45: Gráfico de Pareto dos três óleos testados A) Diesel; B) OMU; C) OMN, (95% de confiança).	78
Figura 46: Gráfico de todos os experimentos realizados de acordo com o planejamento experimental 24 para os três óleos estudados (Diesel; OMN; OMU).	80
Figura 47: Gráfico dos efeitos principais em relação à média da porcentagem de extração de todos os experimentos realizados para A) óleo diesel (Diesel); B) óleo de motor novo (OMN) e C) óleo de motor usado (OMU).	81
Figura 48: Comportamento da R-MNP e da MNP na presença de 0,5 g de óleo diesel nas temperaturas de 5, 25 e 45 °C.	83
Figura 49: Comportamento da R-MNP e da MNP na presença de 0,5 g de óleo de motor novo nas temperaturas de 5, 25 e 45 °C.	83
Figura 50: Comportamento da R-MNP e da MNP na presença de 0,5 g de óleo de motor usado nas temperaturas de 5, 25 e 45 °C.	84
Figura 51: Comportamento da MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo diesel está variando.	87
Figura 52: Comportamento da R-MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo diesel está variando.	87
Figura 53: Comportamento da MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo de motor novo está variando.	88
Figura 54: Comportamento da R-MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo de motor novo está variando.	88

Figura 55: Comportamento da MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo de motor usado está variando 88

Figura 56: Comportamento da R-MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo de motor usado está variando 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação de alguns materiais biossorventes modificados com nanopartículas de magnetita empregados para remoção de contaminantes.....	34
Tabela 2: Especificações dos reagentes utilizados, fórmula molecular, fornecedor e porcentagem de pureza.	44
Tabela 3: Especificações da Instrumentação utilizada, tipo de equipamento, fabricante e modelo.	45
Tabela 4: Valores de pH e de temperatura (°C) empregados para avaliar o comportamento da resina.....	48
Tabela 5: Planejamento fatorial para a remoção de óleo de solução.....	52
Tabela 6: Resultados da análise elementar para as resinas preta e avermelhada apresentando a porcentagem de cada elemento encontrado	57
Tabela 7: Comportamento para cada experimento em suas temperaturas para a resina avermelhada.....	65
Tabela 8: Comportamento para cada experimento em suas temperaturas para a resina preta.	66
Tabela 9: Ficha cristalográfica da magnetita obtida a temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando radiação de molibdênio $K\alpha_1$ ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$).	71
Tabela 10: Resultados da análise elementar para MNP.	75
Tabela 11: Resultados da análise elementar para R-MNP.	75
Tabela 12: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de R-MNP no óleo diesel	85

Tabela 13: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de MNP no óleo diesel	85
Tabela 14: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de R-MNP no óleo de motor novo	85
Tabela 15: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de MNP no óleo de motor novo	85
Tabela 16: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de R-MNP no óleo de motor usado.....	86
Tabela 17: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de MNP no óleo de motor usado.....	86
Tabela 18: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para o comportamento da R-MNP com massa fixa e óleo diesel com massa variando.	89
Tabela 19: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para o comportamento da MNP com massa fixa e óleo diesel com massa variando.	89
Tabela 20: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de R-MNP no óleo de motor novo	90
Tabela 21: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para óleo de motor novo com a massa de MNP fixa.	90
Tabela 22: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para óleo de motor usado com a massa de MNP fixa.	90
Tabela 23: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para óleo de motor usado com a massa de R-MNP fixa.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

D	Diesel.
DRX	Difração de raio-X.
IV-TF	Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MNM	Nanomateriais magnéticos.
MNP	Nanopartículas magnéticas.
NP	Nanopartículas.
OMN	Óleo de motor novo.
OMU	Óleo de motor sujo.
R-MNP	Resina impregnada com nanopartículas magnéticas.
SAH	Hidrogéis superabsorventes
SPION	Nanopartículas de oxido de ferro superparamagnético

SUMÁRIO

1. Introdução	22
2. Revisão bibliográfica	24
2.1 Paineira	24
2.2 Goma de resina	26
2.3 Biopolímeros	28
2.4 Hidrogéis	29
2.4.1 Hidrogéis superabsorventes	30
2.4.2 Hidrogéis contendo partículas magnéticas (nano)	31
2.5 Nanopartículas magnéticas	32
2.5.1 Nanopartículas de óxido de ferro superparamagnético	33
2.5.2 Métodos de obtenção das NPs	33
2.5.2.1 Coprecipitação	33
2.5.3 Nanocompósitos	34
2.6 Petróleo e sua composição	35
2.6.1 O petróleo: sua importância econômica e o risco em seu transporte	35
2.6.2 Principais técnicas empregadas para a contenção dos derramamentos	37
2.6.2.1 Barreiras	38
2.6.2.2 <i>Skimmers</i>	39
2.6.2.3 Queima in situ	40
2.6.2.4 Dispersantes	40
2.6.2.5 Materiais sorventes	41
2.7 Novas técnicas com uso da nanotecnologia para derramamento de petróleo	42
3. Objetivo geral	44
3.1 Objetivo Especifico	44
4. Material e Métodos	44

4.1	Reagentes e soluções	44
4.2	Equipamentos	45
4.3	Resina	46
4.3.1	Caracterização da resina	47
4.3.2	Comportamento das resinas em função do pH e da temperatura do meio	48
4.4	Síntese das nanopartículas de magnetita por coprecipitação	49
4.5	Preparo da resina impregnada com as nanopartículas	50
4.6	Caracterização das MNPs e das R-MNPs	50
4.6.1	Espectrometria de difração de raios-X (XRD)	51
4.6.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)	51
4.6.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	51
4.7	A aplicação dos materiais sintetizados na remoção de óleos derivados de petróleo de soluções aquosas	52
4.7.1	Óleos utilizados	52
4.7.2	Planejamento Experimental	52
4.7.3	Estudo da remoção dos óleos	53
4.7.4	Estudo da capacidade de remoção dos materiais sintetizados	54
4.7.5	Tratamento dos dados	54
5.	Resultados e discussão	55
5.1.	Caracterização da resina	55
5.2.	Comportamento da resina em função da variação da temperatura e do pH	58
5.3.	Estudos da resina em diferentes soluções eletrolíticas	68
5.4.	Síntese e caracterização da magnetita e da resina impregnada com óxido de ferro 70	
5.4.1.	DRX	70
5.4.2.	Espectroscopia de absorção de infravermelho com transformada de Fourier ..	73
5.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura	73

5.4.5	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	74
5.5	Remoção dos óleos	76
5.5.1.	Capacidade de remoção dos materiais sintetizados	78
5.6.	Capacidade de remoção dos materiais sintetizados	82
6.	Conclusão	91
7.	Referencial Bibliográfico	92

1. Introdução

Os polímeros sintéticos, como os hidrogéis, atualmente apresentam papel fundamental no cotidiano, sendo obtidos na maioria das vezes através da polimerização de compostos orgânicos de baixa massa molecular que derivam de recursos fósseis (MORALES *et al.*, 2021a). Como possuem muitos grupos hidrofílicos permitem grande absorção de água, sendo então aplicados em diversos campos como higiene pessoal (fraldas descartáveis), agricultura (retenção de água) e biomedicina (distribuição de medicamentos) (KALINOSKI; SHI, 2019).

Principalmente a partir do século XX, os derivados do petróleo, a refinaria e processos de engenharia foram e ainda são a base da indústria de hidrogéis (NAKAJIMA *et al.*, 2017). Porém, os hidrogéis sintéticos além de apresentarem um alto custo relacionado ao seu processo de produção, podem causar riscos ambientais quando há o descarte dos produtos de modo inadequado (ALAM; CHRISTOPHER, 2018).

O cenário começou a mudar nas primeiras décadas do século XXI, devido à preocupação ambiental, a transição urgente de uma economia baseada no petróleo para uma economia de base biológica, em que a mudança do tipo de recursos de carbono de fósseis para naturais e renováveis (LIAO *et al.*, 2020) se tornou necessária. Isso ocasionou um aumento das pesquisas em materiais de fonte biológica abrangendo principalmente biofibras, biopolímeros e biocompósitos.

Nesse contexto o Brasil tem um grande destaque no desenvolvimento de políticas de manutenção e desenvolvimento sustentável por possuir umas das mais completas biodiversidades do mundo (MARINELLI *et al.*, 2008). A possibilidade de se obter materiais através de fontes renováveis é uma oportunidade de crescimento da área de desenvolvimento, havendo um forte interesse de investimento empresarial e uma grande possibilidade de produzir impactos positivos tanto no âmbito social quanto no ambiental (GALEMBECK, 2013).

Nesse cenário, surge a resina da Paineira [*Ceiba speciosa* (A.St.-Hil.) Ravenna], que pouco se sabe sobre sua composição, sendo relatado apenas que alguns monossacarídeos fazem parte da sua estrutura (DI FABIO, 1982). Encontram-se também relatos de algumas aplicações como na medicina popular, para tratamentos de hérnia, ínguas e queimaduras (QUEIROZ, 2013) ou uso na agricultura como estratégia de cultivo sob déficit hídrico (PIMENTA, 2020). Grande parte dos estudos da Paineira até hoje se deu para a fibra com destaque para sua

aplicação para limpeza de derramamento de óleo diesel (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005) ou para produção de nanocelulose a partir dessa (VIEIRA, 2015).

Por ensaios prévios e por pesquisas por árvores da mesma família, sabe-se que essa resina (goma vegetal) apresenta alta capacidade de retenção de água, podendo ser considerada um hidrogel. De forma geral os hidrogéis à base de gomas naturais oferecem várias propriedades valiosas quando equiparadas às de origem sintética, devido à sua disponibilidade, baixo custo, diversidade estrutural, e o fato de serem biodegradáveis e não tóxicas (AHMAD *et al.*, 2019).

Por mais que a tendência por materiais renováveis esteja no contexto atual, a realidade é que ainda há uma enorme dependência dos produtos petrolíferos. E toda vez que há uma exploração, produção, transporte, armazenamento ou consumo de produtos petrolíferos juntamente se vem o risco de possíveis derramamentos (NRC, 2003).

Os derramamentos de óleo mais comuns na água são os de derivados do petróleo tais como: diesel, gasolina, querosene, óleos lubrificantes, líquidos de corte, gasolina, óleo combustível, óleos pesados, solventes, entre outros (DAVE; GHALY, 2011) .

Normalmente as técnicas mais comuns para remoção de óleo podem ser classificadas como físicas, química ou bioquímicas. As mais utilizadas são as barreiras, empregando adsorventes ou surfactantes, dispersantes, queima *in situ* e biorremediação para remoção desses contaminantes da água (DAVE; GHALY, 2011). Porém ainda é um desafio desenvolver soluções de remediação que sejam eficazes em derramamentos sem que haja liberação de resíduos no meio ambiente (PINTO; ATHANASSIOU; FRAGOULI, 2018). Nesse contexto a aplicação da nanotecnologia para remoção de derivados de petróleo vem ganhando importância (MAHAJAN, 2011).

Principalmente os nanomateriais que possuem características como natureza ecológica, alta estabilidade, reciclabilidade, baixa toxicidade, além de forte capacidade de adsorção vêm demonstrando alta aplicabilidade em contaminação da água por produtos petrolíferos (SABER; H. MOHAMED; A. AL JAAFARI, 2015). Essa vantagem ainda pode ser melhorada se houver a magnetização desses nanomateriais, uma vez que facilitam a sua remoção e conseqüentemente a dos contaminantes das águas, já que podem ser facilmente atraídas por um estímulo magnético (YUNUS *et al.*, 2012).

O uso combinado de nanopartículas com biossorventes se mostra um caminho promissor pois além de diminuir a quantidade de matéria prima para se produzir as nanopartículas, os biossorventes trazem algumas melhorias físico-químicas e na maioria das vezes são produtos descartados ou inexplorados seja de indústrias ou do próprio meio ambiente.

Estudos mostram que a produção de bionanocompósito magnéticos para a remoção de contaminantes de água é um caminho promissor e com bons resultados. Um estudo recente mostra que utilizando a biomassa da levedura (resíduo da indústria sucroalcooleira sendo a *Saccharomyces Cerevisiae* a espécie predominante) impregnada com óxido de ferro foi possível remover de 55 a 89% de alguns produtos petrolíferos estudados em sua pesquisa sendo eles óleo de motor novo e óleo de motor usado (DEBS *et al.*, 2019).

Neste contexto, devido à falta de informações sobre a resina da paineira, quanto à caracterização e composição química e às suas possíveis aplicações, esse trabalho tem como objetivo caracterizar a resina da paineira e essa associada a nanopartículas metálicas (óxido de ferro), quanto à sua cinética de inchamento em diferentes condições de pH, temperatura, etc, por difração de raio-X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e, posteriormente empregar as nanopartículas e a resina impregnada para remover derivados de petróleo de amostras aquosas.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Paineira

A *Ceiba speciosa* St. Hil., pertencente à família Malvaceae (Bombacaceae), é conhecida popularmente como paineira-rosa, paineira, barriguda, árvore-de-paina, paineira-branca, paina-de-seda, árvore-de-lã, podendo ser encontrada principalmente nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (LORENZI, 1998) (SOUZA; LORENZI, 2005).

A paineira é uma árvore com tamanho variado entre 10 a 20 metros sendo que, suas folhas apresentam coloração verde claro e possuem flores com coloração rosa como mostrado na Figura 1. As árvores inicialmente crescem retas e estreitas e com o passar do tempo seu tronco apresenta-se em forma de garrafa sendo coberto com grandes espinhos triangulares, por isso é conhecida popularmente por barriguda. Os seus frutos apresentam-se em formato de cápsulas com muitas sementes do tamanho de ervilhas envolvidas em fio branco sedoso. Ao amadurecer,

as cápsulas se abrem para expor massas desse material branco, sedoso e algodado que caem no chão (ROSSELLI *et al.*, 2020).

Figura 1: A) Foto da *Ceiba speciosa* St. Hil; B) Foto do fruto (paina) e sementes; C) Detalhe da floração; D) Detalhe do tronco mostrando os espinhos presentes o que é característico da espécie.



Fonte: LOPES, 2012.

Entre as diversas aplicações conhecidas dessa planta, estão o emprego da fibra proveniente do seu fruto, no enchimento de colchões, travesseiros, almofadas e coletes salvavidas; da sua madeira, na confecção de canoas, cochos, gamelas e caixotaria; destacando ainda o seu uso em ornamentação para paisagismo de grandes jardins e praças (EMBRAPA, 2017). Há relatos também do seu emprego na área medicinal, para tratamento de hérnias, ínguas e queimaduras através da sua casca e da sua resina, ou contra asma, coqueluche e tosse através de suas flores. (QUEIROZ, 2013), sendo relatados casos ainda em que seu consumo ocasiona reduções de níveis de colesterol, triglicérides e glicose (BRAGA *et al.*, 2019) e além disso, um estudo mais recente sobre o óleo das sementes mostra que o mesmo exerce efeitos hipoglicêmicos e antiobesidade (ROSSELLI *et al.*, 2020).

A paineira apresenta ainda uma grande importância na recuperação de ecossistemas degradados, sendo recomendada para plantios mistos em áreas degradadas de preservação, reconstituição de matas, principalmente em áreas de solos úmidos (CARVALHO, 1994).

Entretanto estudos sobre a goma de resina da paineira ainda são pouco apresentados na literatura sendo que, só foram relatados a sua composição por polissacarídeos (DI FABIO; DUTTON; MOYNA, 1982), ou seu uso na área de recursos hídricos para vegetação (PIMENTA, 2020) apresentando boas características a serem estudadas, como a capacidade de retenção hídrica.

2.2 Goma de resina

Há muitos anos que alguns tipos de resinas, são conhecidas e manipuladas com diversos fins. Sendo relatados para fins medicinais, produção de tintas, adesivos, e solventes, além de matéria-prima em indústrias (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005). As resinas são encontradas em órgãos ou tecidos de plantas, apesar de serem produzidas, geralmente, nos canais intercelulares. Esses materiais são obtidos através do mecanismo denominado resinagem, onde são feitas incisões no lenho do tronco das arvores a fim de expor os canais de resina, por onde ela é, então, exsudada (FERREIRA; FILHO, 2009).

Em termos químicos, as resinas são compostas por hidrocolóides, de características estruturais complexas, e macromoléculas de composição variável dependendo da fonte, sendo os principais grupos encontrados hidroxilas (OH^-), éteres (ROR^{\wedge}), acetila (CH_3CO^-), carboxilas ($-\text{COO}^-$), alifáticos ($-\text{CH}$) e carbonilas ($-\text{C}=\text{O}$). A natureza hidrofílica da maior parte desses grupos faz com que, em contato com a água, as resinas atuem como biopolímeros expansíveis, apresentando como propriedades físico químicas características a própria absorção de água e o inchaço (PHILIPS; WILLIAMS, 2001; PADIL *et al.*, 2018).

As resinas podem ser classificadas, de acordo com suas características, em quatro tipos: I) as verdadeiras, que são duras, quebradiças e insolúveis em água, II) as gomas-resinas, que como o próprio nome já diz, são uma mistura natural de goma e resina, podendo ou não conter óleo essencial em sua composição, III) as oleorresinas, que necessariamente contêm óleo essencial, e IV) os bálsamos, que são compostos por resinas, ácidos aromáticos e ésteres (KRONKA; BERTOLANI; PONCE, 2005). Devido às suas características, o exsudato da paineira se enquadra dentro da classificação como goma-resina.

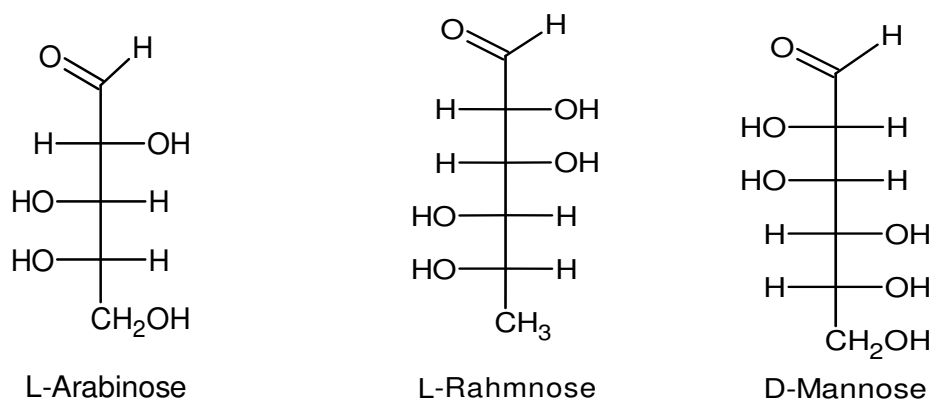
O termo goma, de um modo geral, é utilizado para definir os produtos de natureza polissacarídica que são exsudatos vegetais, sendo que as mesmas são produzidas pelas células

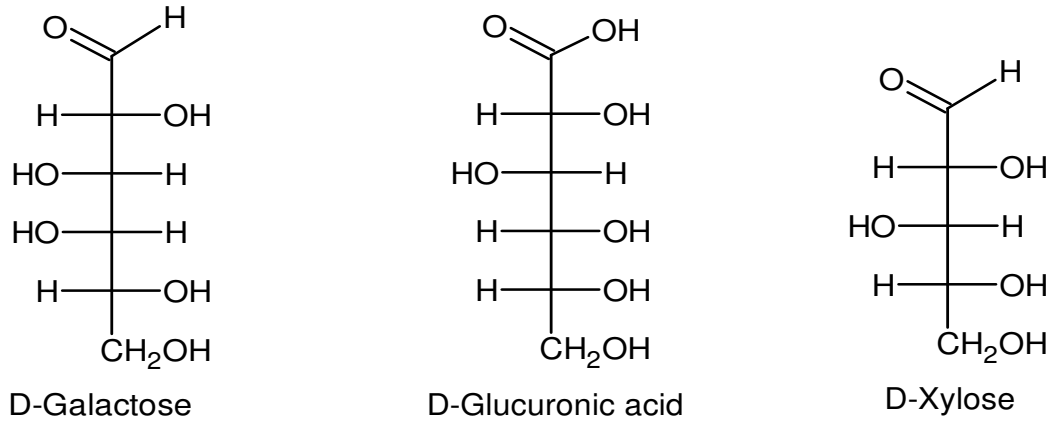
epiteliais das plantas quando o córtex é agredido por injúria física ou ataque microbiano (ANDRADE *et al.*, 2013). Em outros casos a produção da goma exsudada é um mecanismo de defesa, geralmente resultantes de traumatismos (SANDFORD; BAIRD, 1983). As gomas são substâncias incolores, inodoras, insípidas e não tóxicas (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2011) principalmente por causa dessas características vem apresentando grande destaque no setor industrial.

O interesse em gomas de plantas vem crescendo consideravelmente devido às suas propriedades estruturais e às suas funções em produtos farmacêuticos, alimentares, biomédicos e de cosméticos (RENARD *et al.*, 2006), o que demonstra sua importância no setor industrial e econômico. Mas além dessas aplicações, alguns estudos sugerem que os polissacarídeos das gomas podem ser utilizados em atividade medicinais tais como analgésico, para tratamento de doenças de pele como verrugas e feridas atuando como cicatrizantes (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

O estudo de DI FABIO (1982) e RAJU (1989), mostram alguns monossacarídeos encontrados na goma-resina da paineira *Chorisia speciosa*, como a L-Arabinose, D-Rahmnose, D-Manose, D-Galactose, ácido D-glucurônico e traços de D-xilose, cujas estruturas são representadas na Figura 2.

Figura 2: Monossacarídeos encontrados na resina da paineira.





Fonte: Elaborada pela autora, 2021.

Em geral, a maioria das resinas ainda são uma parte inexplorada das árvores, há na literatura estudos significativos acerca da contribuição das mesmas em uma variedade de segmentos, tais como alimentos, papel, remédios, texturas e outros mercados em todo o mundo mostrando um caminho promissor (AHMAD *et al.*, 2019).

2.3 Biopolímeros

Os biopolímeros são polímeros naturais produzidos por plantas, animais e/ou microrganismos, apresentando como principal vantagem a biodegradabilidade. (NAKAJIMA *et al.*, 2017). Além disso, são conhecidos pelo seu preço relativamente barato em comparação aos polímeros sintéticos (YANG *et al.*, 2012).

De uma forma geral os polímeros são indispensáveis na vida cotidiana, sendo que os polímeros sintéticos são obtidos pela polimerização de compostos orgânicos de baixa massa molar derivados de recursos fósseis (MORALES *et al.*, 2021b).

As primeiras décadas do século XXI trouxeram além de um grande crescimento econômico uma preocupação ambiental no que diz respeito do uso de recursos fósseis principalmente o uso dos plásticos, ou seja desde da produção até mesmo ao descarte. Principalmente nesse contexto o desenvolvimento de novos polímeros biodegradáveis vem chamando cada vez mais atenção das pesquisas principalmente por conta da transição de uma economia pautada no uso de petróleo e derivados para uma economia de base biológica. (LIAO *et al.*, 2020).

Nesse contexto ainda, um dos principais estudos se voltaram para os biopolímeros que possuem as características necessárias para serem classificados como hidrogéis. Uma das

características mais significantes dos hidrogéis são a de grande absorção de moléculas de água devido a estrutura porosa o que o tornaram essencial em diversas áreas como de alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos e implantes biomédicos e outros (MENG *et al.*, 2019).

Uma das desvantagens de se utilizar os hidrogéis a base de biopolímeros é que os mesmos podem apresentar propriedades mecânicas mais pobres do que os sintéticos. Porém algumas estratégias estão sendo exploradas para superar essa desvantagem, como a combinação de um ou mais biopolímeros para torná-los com características melhores ou iguais à dos polímeros tradicionais e sintéticos. Além de possuírem essas características desejadas, os mesmos possuem tamanho potencial para substituir os polímeros sintéticos, uma vez que reduzem o consumo de energia e de poluição trazendo assim contribuições ainda mais ecológicas (BAO *et al.*, 2019)

2.4 Hidrogéis

Um hidrogel apresenta como conceito principal ser uma rede polimérica tridimensional porosa, fisicamente ou quimicamente reticulada de cadeias flexíveis e sua estrutura única permite absorver e reter grandes quantidades de água sem se dissolver (AHMED, 2015). Este pode ser classificado de acordo com a origem dos polímeros (sintético, natural ou semissintético); a composição (homopolímero ou copolímero); o tipo de rede (semi-interpenetrante ou totalmente interpenetrante); a carga do polímero (neutra, catiônica, aniônica ou anfótera); a estrutura (amorfa ou cristalina) e a durabilidade (durável ou degradável), entre outras (AHMED, 2015).

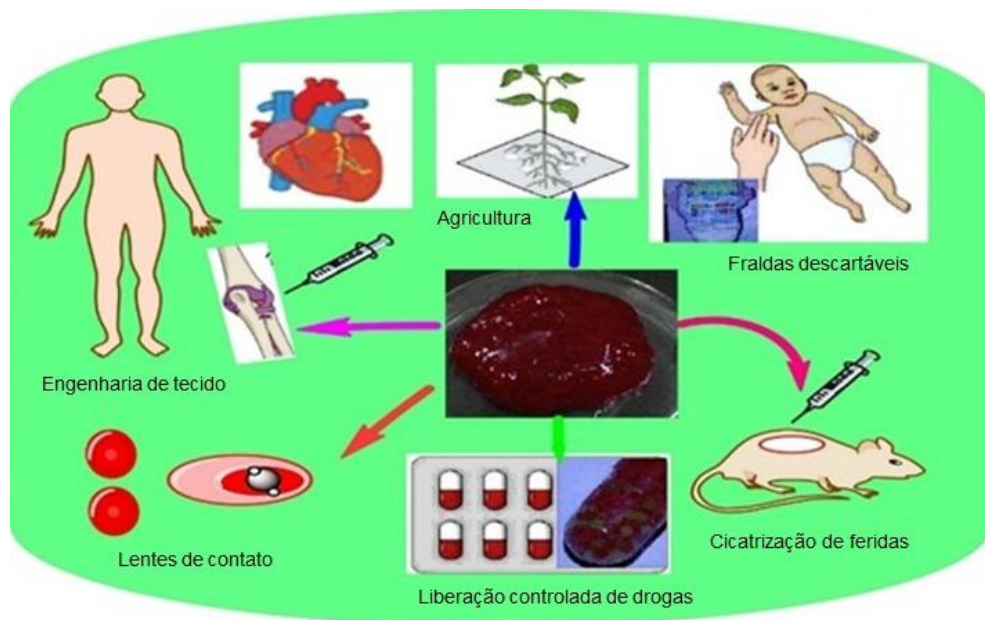
Além disso, o comportamento responsivo a estímulos também é uma forma de classificar os hidrogéis, sendo considerados hidrogéis inteligentes aqueles que quando há estímulos podem exibir mudanças drásticas de volume em resposta a variações externas, como mudança de pH, temperatura, força iônica, campo elétrico e magnético e outros (SOPPIMATH *et al.*, 2002).

Em geral, os hidrogéis são de grande interesse científico e tecnológico por apresentar além das características já citadas o fato de possuir uma grande superfície específica, estrutura de poros única, baixa tensão interfacial e propriedades ajustáveis. Além disso, os hidrogéis podem interagir com substâncias específicas (por exemplo, átomos, íons, compostos orgânicos e moléculas biológicas) e separá-las de forma eficiente de uma mistura (ZDANOWICZ; SPYCHAJ; LENDZION-BIELUŃ, 2014).

Os hidrogéis surgiram como adsorventes eficazes para a remoção de uma ampla gama de contaminantes solúveis em água devido à sua alta capacidade de adsorção, permeabilidade a moléculas pequenas, resposta rápida e design simples (DRAGAN; APOPEI, 2011). Além disso, normalmente apresentam ainda uma outra vantagem como métodos de reciclagem e recuperação permitindo assim reaproveitamento desses materiais adsorventes diversas vezes, mostrando pontos positivos em questões econômicas, práticas e ambientais (DU *et al*, 2020).

São relatados na literatura várias aplicações de hidrogéis, como demonstrado na figura 3, sendo possível utilizá-los na agricultura devido a sua capacidade de reter e disponibilizar água para os cultivos agrícolas, fraldas descartáveis uma vez que existe uma classe de hidrogéis conhecidos como hidrogéis superabsorventes (SAH) que tem a capacidade de absorver grande quantidade de água. A combinação de hidrogéis com proteínas ou células pode levar à sua utilização em cicatrização de feridas, havendo ainda a possibilidade de serem utilizados como componentes de lentes de contato. Devido à sua capacidade de retenção, podem ser aplicados para a liberação controlada de fármacos, entre outras aplicações.

Figura 3: Aplicação do Hidrogel: Na agricultura, fraldas descartáveis, cicatrização de feridas, liberação controlada de drogas, lentes de contatos e engenharia de tecido.



Fonte: Adaptado de SHARMA; TIWARI, 2020

2.4.1 Hidrogéis superabsorventes

Os hidrogéis superabsorventes (SAHs), são redes hidrofílicas 3D de cadeias poliméricas que podem absorver, dilatar e reter soluções aquosas até centenas de vezes de seu próprio peso

seco, mantendo sua estrutura física intacta (POURJAVADI; HARZANDI; HOSSEINZADEH, 2004).

Os SAHs retêm extraordinariamente grandes quantidades de água ou solução aquosa dentro da rede 3D, sendo esta característica a que desperta maior interesse (JAIN; MATSUMURA, 2016). Esses hidrogéis podem embeber água deionizada entre 1000 e 100.000% (10 - 1000 g/g), ou seja a cada 1 grama de SAHs o mesmo pode absorver entre 10 a 1000 gramas de água deionizada enquanto a capacidade de absorção dos hidrogéis comuns não passam de 100% em peso (1 g/g) ou seja, a cada 1 grama de hidrogel o mesmo absorve 1 grama de água (MOGHADDAM; ABDI; JAVIDI, 2008).

O comportamento de absorção de água dos SAHs costuma ser sensível ao pH e à força iônica da solução de intumescimento, podendo assim, responder aos estímulos do ambiente circundante (CHENG *et al.*, 2017).

O fato de possuir excelente propriedade de retenção de água levou ao desenvolvimento de diversas pesquisas em áreas como: na agricultura para poder liberar a água armazenada e os nutrientes para apoiar o crescimento da planta (LIU *et al.*, 2020); em produtos higiênicos tais como fraldas descartáveis e absorventes para ser avaliado a possibilidade de troca de matérias normalmente utilizados (acrilamida ou ácido acrílico) que são pouco degradáveis e caros pelos SAHs biodegradáveis (LIU; ZHANG; YAO, 2014).

2.4.2 Hidrogéis contendo partículas magnéticas (nano)

Muitos biopolímeros magnéticos estão sendo explorados nos últimos anos sendo que as nanopartículas magnéticas (MNPs) proporcionam capacidade de resposta magnética e desempenho mecânico notável quando combinados com hidrogéis (HAN *et al.*, 2020). Essas MNPs têm sido usadas não apenas para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos hidrogéis, mas também para fornecer atividade catalítica na degradação de espécies poluentes e permitir o controle do intumescimento e adsorção / dessorção de analitos através de ajustes no campo magnético externo (PEREIRA *et al.*, 2020).

A maioria dos hidrogéis magnéticos é fabricada pela mistura de MNPs com um hidrogel já estabelecido (método de mistura) ou pela geração de MNPs durante o processo de formação do hidrogel (método de precipitação *in situ*). No método de mistura, os MNPs e os hidrogéis

são preparados separadamente e misturados por meio de agitação mecânica (ZHANG; HUANG; DU, 2016).

Em particular, hidrogéis contendo compostos magnéticos podem ser rapidamente recuperados usando-se um ímã para atraí-los, em vez do uso de processos mais onerosos, como filtração, sedimentação ou centrifugação. Essa característica aumenta a eficiência de separação e diminui os custos operacionais (ZHAO *et al.*, 2016a).

Há relatos ainda que esses hidrogéis pós-usados também foram convenientemente recuperados por meio de um ímã, o que permitiu a reciclagem desses hidrogéis e seu reaproveitamento (ZHAO *et al.*, 2016b). Estudos realizados por RAJ & JOY, 2015, em que foram utilizadas casca de coco revestida com nanopartículas de óxido de ferro para a retirar óleo de motor novo e usado de amostras aquosas sendo que, mostraram que foi possível a sua reutilização sem a perda da eficácia por até 6 ciclos. Sendo um ciclo considerado desde a retirada dos produtos de interesse até a dessorção desse produto e a reutilização da nanopartícula.

São relatadas na literatura vários campos utilizando hidrogéis com partículas metálicas como: no tratamento de água contaminada com corantes; na liberação de drogas; em engenharia de tecidos; e até mesmo na terapia do câncer (ZHANG; HUANG; DU, 2016).

2.5 Nanopartículas magnéticas

A nanotecnologia é o campo da ciência que lida com a concepção, desenvolvimento e fabricação de materiais na dimensão de nanoescala (1-100 nm) sendo que uma das aplicações da nanotecnologia que tem ganhado muito interesse é a síntese e desenvolvimento de nanomateriais magnéticos (MNMs). Isso se deve ao fato desses materiais possuírem propriedades excepcionais, como exibição de superparamagnetismo, menor coercividade e alta suscetibilidade magnética em comparação com seus equivalentes em massa (ALI *et al.*, 2016).

Os MNMs podem ser facilmente sintetizados com MNPs de diversos materiais sendo eles: Fe, Ni, Co, Mn, magnetita, maghemita, ferritas mistas, entre outros. Estudos apontam que o nanomaterial mais utilizado e eficaz para controlar derramamento de derivados de petróleo é o núcleo de óxido de ferro superhidrofóbico de dimensão nanométrica comumente chamado de SPIONs (nanopartículas de óxido de ferro superparamagnético), particularmente as

nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita (Fe_2O_3) (SINGH *et al.*, 2020).

2.5.1 Nanopartículas de óxido de ferro superparamagnético

De um modo geral as nanopartículas (NPs) de óxido de ferro são as mais estudadas devido a algumas características como: versatilidade, facilidade de síntese, biocompatibilidade, bioestabilidade, biodegradabilidade, não toxicidade e natureza paramagnética (LI *et al.*, 2011).

As propriedades magnéticas dos SPIONs são consideráveis e excepcionais uma vez que, não possuem magnetização na ausência de um campo magnético, mas tornam-se magnetizados na presença de um campo magnético. Além disso, conseguem a integração com vários componentes químicos e biológicos, sendo relatados para liberação de remédios devido à sua capacidade de responder a estímulos exógenos por meio de um campo magnético permitindo assim controlar a liberação de remédios em formas espaciais, temporais e de dosagem controlada. Além disso a modificação e funcionalização de nanopartículas com vários tipos de biomolécula como anticorpos, peptídeos, polímeros para tratamento de doenças e controle remoto de funções de uma única célula por exemplo (KUDR *et al.*, 2017)

O supermagnetismo para questões ambientais envolvendo derramamento é um avanço, uma vez que o aumento do magnetismo remanescente e da coercividade, afetam negativamente os processos de remoção de óleos, o que não acontece em partículas superparamagnéticas, ou seja, em NPs. Além disso, por possuir uma área maior considerando um mesmo volume as NPs possuem uma maior eficiência em processos de remoção de óleo (SABER *et al.*, 2015b).

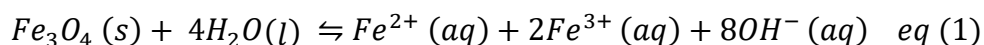
2.5.2 Métodos de obtenção das NPs

A síntese das NPs de magnetita é relatada na literatura por vários métodos: coprecipitação, termodecomposição, hidrotermal, deposição por camada atômica, sol-gel, microemulsão e sonoquímica (STANICKI *et al.*, 2015; SHAN *et al.*, 2016). Dentre eles, a coprecipitação é o método que vem sendo mais utilizado e descrito na literatura. (SHAN *et al.*, 2016).

2.5.2.1 Coprecipitação

O método de coprecipitação emprega sais de ferro (II) e ferro (III), na proporção molar 1:2, respectivamente. Os sais são misturados, havendo posteriormente um gotejamento de uma solução de base fraca, normalmente o hidróxido de amônio (YOFFE *et al.*, 2013; SHAN *et al.*,

2016). O nome coprecipitação é devido à precipitação de ferro (II) e ferro (III) acontecer concomitantemente, originando as NPs de magnetita, conforme a Equação 1.



Este método é amplamente adotado, uma vez que é um método simples, rápido e que possibilita sintetizar de forma eficiente uma grande quantidade de MNPs (YOFFE *et al.*, 2013; SHAN *et al.*, 2016).

2.5.3 Nanocompósitos

Compósitos são formados quando dois ou mais materiais se misturam, e o novo material apresenta a agregação de propriedades benéficas dos materiais que os criam. Quando o compósito for formado por pelo menos um material que apresenta uma dimensão da ordem nanométrica, ele é designado como um nanocompósito (TWARDOWSKI, 2007).

Os nanocompósitos ou materiais biossorbentes modificados com NPs de magnetita vêm sendo amplamente empregados em aplicações ambientais. Na Tabela 1 são apresentados alguns trabalhos que empregaram tais materiais para remoção de espécies químicas de interesse, como metais e compostos orgânicos de soluções aquosas.

Tabela 1: Relação de alguns materiais biossorbentes modificados com nanopartículas de magnetita empregados para remoção de contaminantes.

Biossorbente	Método de síntese	Contaminante	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar, seco e moído	Coprecipitação	Urânio	RAHNAMA <i>et al.</i> 2013
Resíduos de folhas de chá produzidas a partir do processo doméstico de fabricação de chá	Coprecipitação	Níquel	PANNEERSELVA M <i>et al.</i> , 2011
Carvão ativado derivado da casca de coco	Coprecipitação	Óleo de motor (novo e usado)	RAJ <i>et al.</i> , 2015

A eficiência da nanopartícula magnética impregnada em resíduos de chá para remoção de íons de níquel (II) de solução aquosa foram investigados, sendo observada uma capacidade de adsorção de 38,3 mg g⁻¹. Enquanto a eficiência do bagaço de cana revestido pela nanopartícula

para a remoção de urânio foi de 10 mg g^{-1} . Já o carvão ativado derivado da casca de coco apresentou eficiência de $9,33 \text{ g g}^{-1}$ para o óleo de motor novo e $5,54 \text{ g g}^{-1}$ para o óleo de motor usado.

2.6 Petróleo e sua composição

O petróleo bruto é uma mistura complexa de vários compostos orgânicos, em quantidades variáveis, sendo os hidrocarbonetos os principais componentes constituindo em até 97% do petróleo (NRC, 2003).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros do xileno, seja orto, meta ou para), são moléculas frequentemente presentes na composição do petróleo. Elas demandam atenção devido á sua alta toxicidade e propriedades carcinogênicas (JAGGI *et al.*, 2017).

Além dos BTEX, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) como naftaleno, antraceno, fenantreno e benzopireno, também são constituintes do petróleo e, por apresentarem efeitos carcinogênicos, são considerados tóxicos (PINEDO *et al.*, 2013), sendo também compostos que podem causar efeitos ambientais graves (EL-SIKAILY *et al.*, 2003 ; HAAPKYLAE *et al.*, 2007).

Ademais, juntamente ao petróleo é comum encontrar metais pesados, como por exemplo níquel, vanádio, cobre, cádmio e chumbo (THOMPSON *et al.*, 2015).

2.6.1 O petróleo: sua importância econômica e o risco em seu transporte

O petróleo possui imensa importância mundial, sendo a principal fonte de combustíveis apresentando como os principais produtos de refino querosene, diesel, nafta, gás liquefeito de petróleo, combustível de navio (bunker) e o coque (Figura 4). Além disso, é precursor de uma ampla gama de produtos, como solventes, borracha sintética, lubrificantes, plásticos, asfalto e corantes (BROWN *et al.*, 2007).

Figura 4: Principais produtos do refino de um barril de petróleo bruto, sendo eles o querosene, diesel, nafta, gás liquefeito de petróleo, combustível de navio (bunker) e o coque.



Fonte: Assembleia legislativa do estado do Ceará, 2018.

O risco de derramamento de óleo nos oceanos aumentou durante a exploração, produção, transporte intercontinental, armazenamento e consumo, causando uma ameaça potencial à natureza (NRC, 2003).

Além de prejuízos econômicos diretos, derramamentos de petróleo nos oceanos apresentam danos incalculáveis. Sendo que quando o óleo é derramado sob a água, impede a troca de gases e a passagem de luz, o que leva a consequências como a redução de oxigenação da água e na taxa fotossintética das plantas, levando assim muitas vezes à mortalidade de diversos animais e plantas aquáticas (CHEN *et al.*, 2013; PINTOR *et al.*, 2016).

Diversos animais como, peixes, pássaros, tartarugas marinhas e mamíferos marinhos sofrem com os impactos causados pelo derramamento, desde danos nos pulmões, anemia, inflamação, desregulação hormonal até mesmo doenças cardíacas, perda de peso, diminuição do tamanho, disfunção reprodutiva, mudanças comportamentais, tumores e morte (BEYER *et al.*, 2016).

Em suma, os impactos produzidos são imensos, atingindo todo o ecossistema, desde dos menores seres como os plânctons e fitoplânctons, até mesmo os maiores seres como os mamíferos aquáticos. Além disso, pequenos volumes de óleo derramado já acarretam perdas econômicas, principalmente para pescadores e para o turismo da região afetada (CIRER-COSTA, 2015).

Os navios especializados, denominados petroleiros, realizam o transporte de aproximadamente 60% de todo o petróleo explorado no mundo. Ao longo dos anos houve melhoras nas estruturas desses navios o que levou a uma queda considerável no número de acidentes. Entretanto, o consumo, o volume e a dependência do petróleo vem crescendo anualmente, e devido a isso é necessária cautela para que haja a diminuição de acidentes e além disso uma prevenção (FINLAYSON *et al.*, 2015) e caso haja o acidente é necessário cada vez mais métodos mais rápidos e ecologicamente corretos para a limpeza desses derramamentos com intenção de minimização dos danos.

2.6.2 Principais técnicas empregadas para a contenção dos derramamentos

Para conter um derramamento de óleo, algumas ações devem ser tomadas rapidamente, visando controlar a fonte do vazamento, proteger áreas sensíveis, conter e remover o óleo derramado (AGUILERA *et al.*, 2016).

Normalmente, algumas técnicas são empregadas associadamente, como representado na Figura 5, sendo que em nível local normalmente os responsáveis técnicos usam barcos de apoio, dispersantes, barreiras de contenção ou matérias sorventes. Já em nível regional, além dos já citados o centro de defesa ambiental, utiliza barcos de recuperação do petróleo, caminhão, skimmers em proporção e números maiores. Se ocorrer em nível nacional ou internacional envolve todos os já citados porém em uma quantidade muito maior, uma vez que, normalmente seus danos são muito maiores.

A escolha dos métodos que será utilizado deve levar em consideração algumas questões como: o tamanho do derramamento, a quantidade de sal na água, a temperatura, a intensidade do vento e proximidade de cidades ou fontes de água limpa (KHARISOV *et al.*, 2014).

Figura 5: Esquema das principais técnicas utilizada para controlar os derramamentos de petróleo em água local, regional ou nacional.



Fonte: Adaptado de AGUILERA *et al.*, 2011.

As técnicas mais clássicas sejam elas métodos físicos, químicos, térmicos ou de biorremediação são (DAVE; GHALY, 2011): barreiras; skimmers; uso de sorventes; dispersantes; queima *in situ*.

Uma vez que esses métodos não fornecem resultados abrangentes para a separação óleo-água completa, as aplicações da nanotecnologia na remoção de derramamentos de óleo da água estão ganhando importância atualmente (MAHAJAN,2011).

2.6.2.1 Barreiras

As barreiras são feitas de materiais que flutuam na água com finalidade de impedir a propagação do óleo derramado e para diminuir a chance das mesmas poluírem praias próximas às costas. É uma técnica de contenção, portanto não auxilia na retirada de óleo da água (Figura 6). (DAVE; GHALY, 2011)

As barreiras são encontradas em diferentes formas, tamanhos, *designs* sendo que são os dispositivos mais eficientes e normalmente mais rápidos para proteger o ambiente marinho, rios

e oceanos, pois podem facilmente desviar a trajetória do derramamento de óleo para proteger os ecossistemas sensíveis (CASTRO *et al.*, 2010 ; PAGNUCCO; PHILLIPS, 2018).

Figura 6: Barreiras sendo utilizadas para evitar que o óleo se espalhe.



Fonte:<https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/response-techniques/containment-recovery/recovery/>

2.6.2.2 *Skimmers*

Os *skimmers* (Figura 7) são dispositivos automotores especialmente projetados para separar mecanicamente o óleo da água sendo que, possuem um tanque reservatório para coleta e sedimentação do óleo após a remoção (MICHEL; FINGAS, 2016). A principal vantagem dos *skimmers* é que podem trabalhar em climas adversos e não trazem nenhuma alteração nas características do óleo. O óleo coletado pode ser posteriormente tratado por refino (ITOPF,2018).

Figura 7: Skimmers recuperando o óleo por sucção



Fonte:<https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/response-techniques/containment-recovery/>

2.6.2.3 Queima in situ

Queima in situ é o termo dado ao processo de queima de óleo flutuante no mar, no local ou próximo ao local de um derramamento. Para realizar a queima, o óleo deve ser concentrado e uma fonte de ignição aplicada (Figura 8). A queima de óleo nos mares tem, em condições ideais, o potencial de remover quantidades relativamente grandes de óleo da superfície do mar (ITOPF,2018).

O fogo resultante e a fumaça potencialmente tóxica têm o potencial de impactar a saúde humana e, portanto, é uma técnica mais adequada para uso *offshore* ou seja, longe de áreas povoadas. Porém há registro também que os resíduos de queima flutuando ou afundando podem representar um risco de toxicidade ou contaminação para organismos na coluna d'água e no fundo do mar (BULLOCK; PERKINS; AGGARWAL, 2019).

Figura 8: Queima *in situ* usada no derramamento de óleo no Deepwater Horizon no golfo do México.



Fonte:<https://www.elastec.com/pt/produtos/barreiras-flutuantes/barreira-de-%C3%B3leo-resistente-ao-fogo/boom-de-inc%C3%AAndio-hidrel%C3%A9trico/>

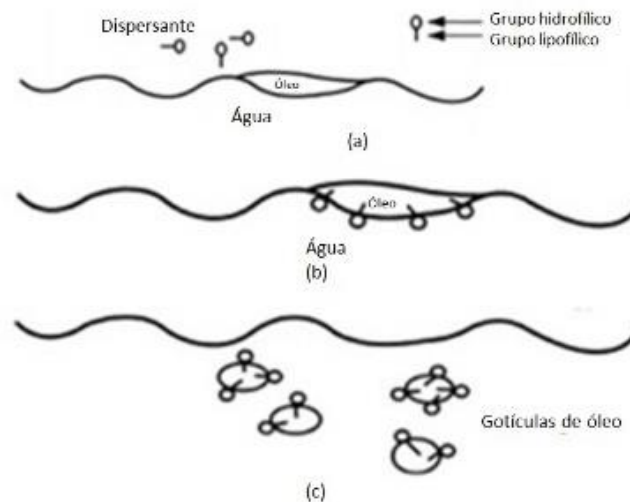
2.6.2.4 Dispersantes

Os dispersantes são constituídos de reagentes tensoativos ou surfactantes (moléculas anfifílicas) sendo que, são capazes de remover rapidamente quantidades significativas de óleo da superfície do mar, transferindo-o para a coluna d'água, onde é decomposto por processos naturais (GRAHAM *et al.*, 2010).

Sua função é quebrar a mancha de óleo em gotículas menores, diminuindo então a tensão interfacial entre a água e o óleo, para que ocorra a dispersão em um corpo d'água e aceleração da biodegradação rápida do óleo (ATLAS; HAZEN 2011) como representado na figura 9.

Benefícios ambientais e econômicos significativos podem ser alcançados, particularmente quando outras técnicas de resposta no mar são limitadas pelas condições climáticas ou pela disponibilidade de recursos. No entanto, como acontece com outras técnicas de resposta, os dispersantes também têm suas limitações e devem ser levadas em consideração as características do óleo sendo tratado, as condições do mar e do tempo e as sensibilidades ambientais (ITOPF, 2018).

Figura 9: Mecanismo de dispersão de óleo). A) Aplicação de dispersante em óleo. B) O surfactante se localiza na interface. C) Dispersão da mancha de em gotículas.



Fonte: Adaptado de LESSARD; DEMARCO, 2000

2.6.2.5 Materiais sorventes

Sorventes são produtos ou materiais oleofílicos e hidrofóbicos, ou seja, possuem alta capacidade de sorver óleo e repelir água (AL-MAJED; ADEBAYO; HOSSAIN, 2012). Através dos métodos de absorção ou adsorção, coleta-se uma grande quantidade de óleo e água. Existem três classes de sorventes - *orgânicos sintéticos*, *minerais inorgânicos* e *produtos agrícolas (orgânicos)*.

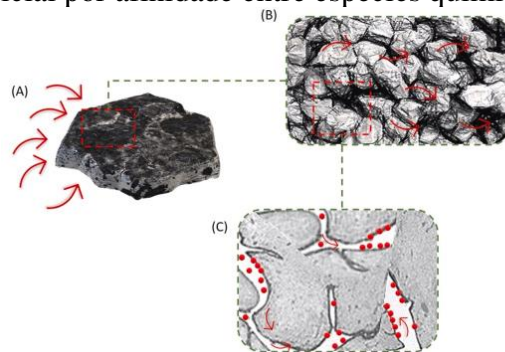
O processo de sorção pode ser explicado, como representado na figura 10, em que inicialmente, um sorvente absorve o material em questão, havendo posteriormente um inchaço,

devido ao processo de sorção. Em seguida para se retirar o material do sorvente ocorre o processo de dessorção.

O material sorvente é espalhado sobre uma mancha e pode sorver o óleo. O material embebido em óleo é então coletado e, dependendo do sorvente, este será espremido para remover o óleo e então retransmitido, ou o material carregado de óleo será descartado com segurança (LEHR, 1974; SUN, 2003) .

Os sorventes foram registrados como um dos métodos mais eficazes e baratos de limpeza de derramamentos de óleo em linhas costeiras, cuja contaminação sempre teve o maior impacto econômico e ambiental devido à dificuldade de limpeza de óleo derramado sobre eles (CARMODY *et al.*, 2007).

Figura 10: Descrição da sorção: (a) transporte de sorbato para a superfície do material; (b) processo de absorção - transporte para o interior do sólido causando inchaço. (c) Processo de adsorção - deposição superficial por afinidade entre espécies químicas.



Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2021

2.7 Novas técnicas com uso da nanotecnologia para derramamento de petróleo

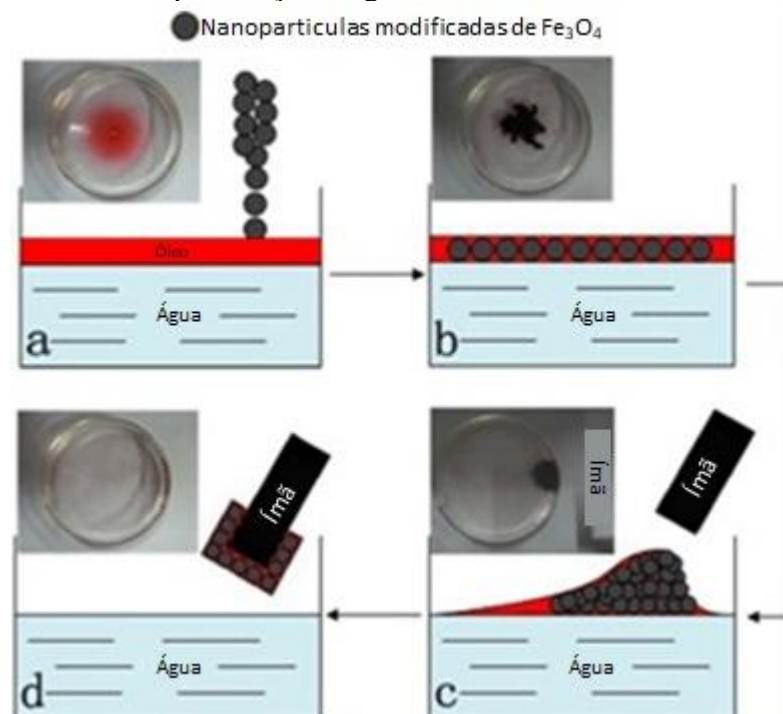
Recentemente, a utilização de materiais magnéticos baseados em nanopartículas de óxido de ferro como sorventes de óleo tem atraído cada vez mais atenção. Principalmente por suas características tais como: recuperação rápida e eficiente; a capacidade de adsorção eficiente de óleo. Sendo que a característica necessária de um sorvente magnético eficiente é ter uma baixa densidade, o que permite o contato total com a película de óleo, resultando em uma considerável eficiência de remoção de óleo e permitindo uma recuperação eficiente por um campo magnético externo (QIAO *et al.*, 2019).

Além disso, possui a vantagem da reciclabilidade, Estudos têm mostrado que se pode reciclar esses materiais várias vezes sem um claro declínio na capacidade de adsorção, não

sendo nenhuma grande mudança observada nas estruturas ou ângulos de contato (QIAO *et al.*, 2019).

ZHU e colaboradores, sintetizaram de forma simples e eficiente nanopartículas através da oxidação parcial do Fe^{2+} , que formam um fluido magnético quando colocadas em contato com óleo de motor, permitindo assim a retirada do mesmo, promovendo uma importante etapa no processo de limpeza de derramamento como demonstrado na figura 11.

Figura 11: Ilustração da remoção de óleo da superfície da água sob um campo magnético externo. A) Óleo de motor sobre água na placa de petri e nanopartículas de óxido de ferro. B) adicionado as nanopartículas na solução. C) Imã inserido no experimento. D) Coletado as nanopartículas e óleo de motor por atração magnética.



Fonte: Adaptado de ZHU *et al.*, 2012.

Devido às boas características, dos óxidos de ferros, e de estudos que já comprovaram sua eficácia no controle de derramamentos de petróleo e derivados e, de testes iniciais que comprovaram que a resina magnética apresentaria grande aplicabilidade nessas situações (ZHU *et al.*, 2012), o presente estudo visando a caracterização de material constituído de resina da paineira e essa associada a nanopartículas metálicas se tornam necessários e úteis.

3. Objetivo geral

Caracterização física e químicas da resina da paineira, da resina associada a nanopartículas de óxido de ferro e avaliação da capacidade das mesmas na remoção de compostos orgânicos em água.

3.1 Objetivo Especifico

- Caracterização da resina de paineira por difração de raio-X (XRD) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM).
- Avaliar a cinética de inchamento da resina;
- Avaliar as características da resina frente aos parâmetros: pH, condutividade e temperatura das soluções. Além disso, monitorar as soluções por espectrofotometria UV-VIS;
- Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de magnetita (MNPs) e o material magnético obtido a partir de resina impregnada com NPs ferromagnéticas de magnetita (Fe_3O_4).
- Empregar os materiais sintetizados MNPs e a resina impregnada com nanopartículas de magnetita (RNPs) para a remoção de produtos petrolíferos de águas contaminadas.
- Avaliar e comparar a capacidade dos materiais em remover diferentes produtos petrolíferos, levando em consideração os seguintes parâmetros: tempo de contato entre o material e o produto; temperatura da solução; massa do material;

4. Material e Métodos

4.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (Vetec / Sigma-Aldrich), sem purificação adicional. A água utilizada foi do tipo 1, obtida pelo sistema Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, EUA). Os reagentes e solventes utilizados para a realização deste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Especificações dos reagentes utilizados, fórmula molecular, fornecedor e porcentagem de pureza.

Reagente	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Ácido clorídrico	HCl	Vetec	37,0
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Fmaia	95 - 98
Cloreto de alumínio	AlCl_3	Merck	97,0

Cloreto de Cálcio	CaCl ₂	Cinética Química	96
Cloreto férrico	FeCl ₃	Êxodo Científica	98
Cloreto de potássio	KCl	Isofar	99,0
Cloreto de sódio	NaCl	LS Chemicals	98,0
Hidróxido de Amônio	NH ₃	Vetec	32
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	99,0
Nitrato de Potássio	KNO ₃	Vetec	99
Sulfato ferroso amoniacal hexahidratado	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	Neon	99,5
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	Vetec	99

4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização das análises e obtenção dos resultados encontram-se descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Especificações da Instrumentação utilizada, tipo de equipamento, fabricante e modelo.

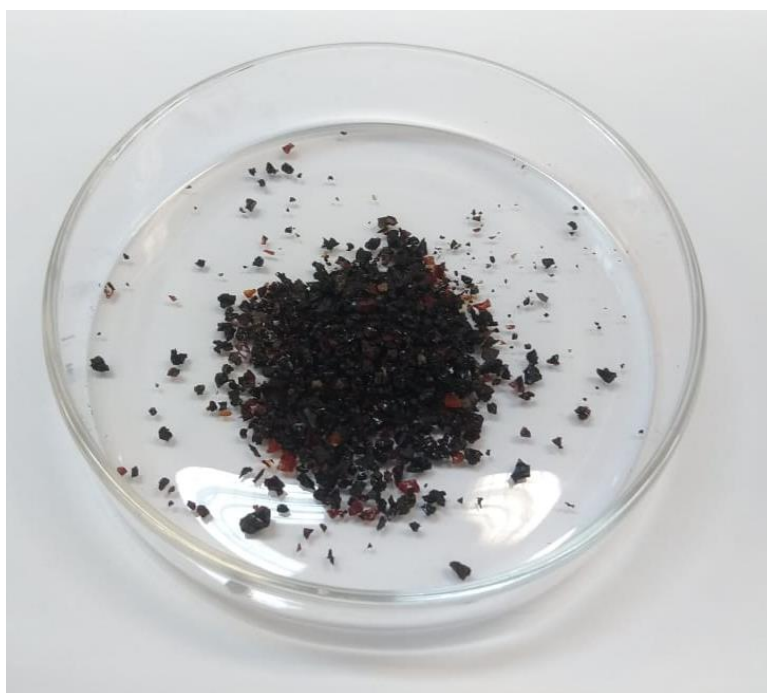
Equipamento	Marca	Modelo
Balança Analítica	Sartorius	BP221S
pHmetro	Kasvi	K39-2014b
Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV/vis	Thermo Scientific	Evolution Array
Banho Ultrassom	Quimis	Q335D
Condutivímetro	AZ	86503
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	JEOL	JSM-6010LA
Infravermelho de reflectância total atenuada	PIKE	660

Espectrometria de difração de raios-X (DRX)	DaVinci	D8 Discover
Chapa aquecedora	Velp scientifica	F20500162
Paquímetro digital	Mututoyo	500-196-20B
Estufa	Quimis	Q317M-42
Câmara incubadora (BOD)	Lucadema	Luca-161/01
Centrifuga	Quimis	0222T2

4.3 Resina

A resina utilizada nos experimentos foi coletada em plantas de paineiras localizadas em Janaúba campus da Universidade Estadual de Montes Claros (UNIMONTES) (cadastro SISGEN n° AA90DCC). O processo pelo qual a resina passou foi descrito por Pimenta 2020, sendo que após a coleta a resina foi acondicionada em estufa por 72 h a temperatura de 65 °C. Após alcançar a temperatura ambiente em dessecador, a resina foi triturada e passada em peneira de 2 mm (Figura 12) e armazenada em frascos de acrílico transparente.

Figura 12: Resinas pós-tratamento de secagem, trituração e peneiramento (2 mm).

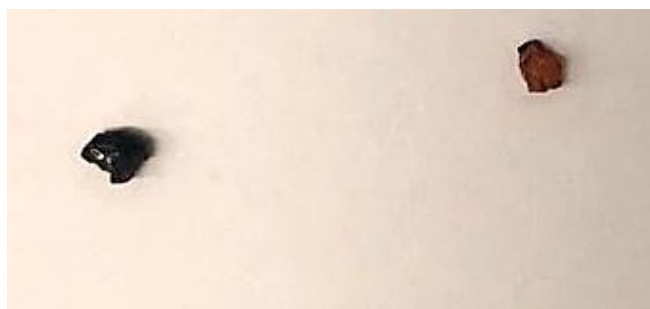


Fonte: Acervo pessoal.

4.3.1 Caracterização da resina

A resina possui duas colorações, uma marrom avermelhada e outro preto, como apresentado na Figura 13. Para compreender sobre essa diferença, separou-se manualmente a resina por cores e estas foram analisadas por difração de raio-X, espectroscopia no infravermelho e por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 13: Resinas pós-tratamento apresentando colorações distintas (preta e marrom avermelhada).



Fonte: Acervo pessoal.

O comportamento dessas duas colorações da resina, em diferentes soluções salinas foi monitorado pelo inchamento e medindo-se o pH e a condutividade elétrica da solução, com o intuito de avaliar, a liberação ou absorção de íons da resina, ocasionados por trocas iônicas entre estas e as soluções, e até mesmo a seletividade do processo.

Preparou-se as soluções estoques de K_2SO_4 , KNO_3 , KCl , $NaCl$, $CaCl_2$ e $AlCl_3$ em duas concentrações diferentes de 0,001 mol/L e 0,01 mol/L. Posteriormente adicionou 10,00 mL de cada solução a um béquer. Antes de adicionar a resina ao béquer, mediu-se sua massa, que variou de 10,5 mg a 2,3 mg, medindo-se também sua largura e seu comprimento com uso do paquímetro digital, sendo que esses dados variaram dependendo do tamanho da resina.

O monitoramento das soluções foi feito medindo-se o pH, a condutividade e por meio de fotografias avaliou-se o inchamento da resina. Foi monitorada também a variação do volume inicial e final da solução, após 24 horas, bem como a variação da massa inicial e final das resinas. Com os dados foram avaliadas a o inchamento das resinas sendo que, todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.3.2 Comportamento das resinas em função do pH e da temperatura do meio

O comportamento das resinas mediante a variação do pH (3 a 11) e da temperatura (20 a 45 °C), foi avaliado conforme experimentos descritos na tabela 4.

Tabela 4: Valores de pH e de temperatura (°C) empregados para avaliar o comportamento da resina.

Experimento	pH	Temperatura (°C)
1	3,0	20
2	5,0	20
3	7,0	20
4	9,0	20
5	11,0	20
6	3,0	25
7	5,0	25
8	7,0	25
9	9,0	25
10	11,0	25
11	3,0	35
12	5,0	35
13	7,0	35
14	9,0	35
15	11,0	35
16	3,0	45
17	5,0	45
18	7,0	45
19	9,0	45
20	11,0	45

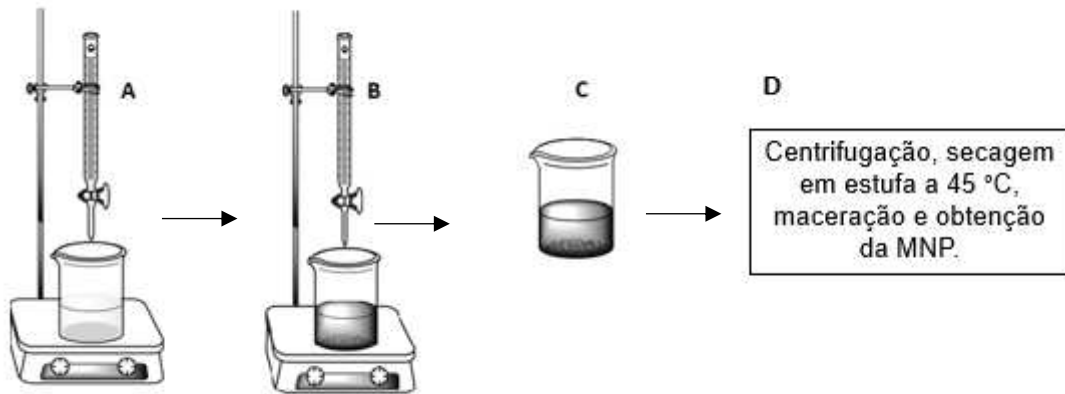
Béqueres contendo amostras de água (50,0 mL) em diferentes valores de pH foram colocados em um banho ultrassom termostatizado em temperatura previamente ajustada para cada experimento apresentado na tabela 4. O ajuste de pH de água purificada em um sistema Milli Q, para cada experimento foi feito com soluções de H₂SO₄ e de NaOH nas concentrações de 1,0 mol/L e 0,001 mol/ L.

Em todos os experimentos avaliou-se o pH e a condutividade das soluções. As soluções foram fotografadas periodicamente, em tempos pré-estabelecidos de 0, 5, 30, 60, 90, 120 minutos e após 24 horas. Além disso, foram retiradas nos tempos estabelecidos alíquotas em cada pH e temperatura estudada de 1,0 mL de cada solução para leitura em espectrofotômetro UV-Visível usando uma cubeta de quartzo, de volume 700 μL e de 1,0 cm de caminho óptico. Todos os experimentos foram feitos em triplicata para as duas colorações da resina.

4.4 Síntese das nanopartículas de magnetita por coprecipitação

Seguindo o procedimento descrito por PANNEERSELVAM *et al.* (2011), para se obter em torno de 2,0 g de partículas magnéticas adicionaram-se 2,38 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,86 g FeCl_3 na proporção molar de 1:2 em um béquer. Posteriormente dissolveu-se a mistura em 80,0 mL de água purificada em sistema Milli Q e 5,0 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} . A solução foi mantida então sob agitação com barra magnética e temperatura de 80 °C, constantes e, em seguida, foi gotejada com 20,0 mL de uma solução de NH_4OH a 25% v/v. Marcou-se o tempo de 30 minutos após o fim do gotejamento, então a agitação foi interrompida e o material obtido centrifugado e lavado, sucessivamente, com etanol, para remover o excesso de reagentes. Após esse procedimento, o material foi colocado em estufa a 45 °C por 24 horas para secagem completa. Depois de seco, o material obtido foi macerado em almofariz, para obtenção das MNPs. Um esquema da síntese das MNPs é apresentado na Figura 14.

Figura 14: Síntese das nanopartículas de magnetita (MNPs). A) Béquero contendo a solução com os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} com agitação constante e temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. B) Gotejamento do hidróxido de amônio na solução com formação das MNPs, seguido de 30 min de agitação a T constante. C) Após 30 min, material deixado em repouso para atingir temperatura ambiente. D) Centrifugação, secagem em estufa a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ e obtenção da MNPs seca.



Fonte: Adaptado de Debs, 2017.

4.5 Preparo da resina impregnada com as nanopartículas

O processo de síntese para obtenção da resina impregnada com MNPs também se baseou no procedimento descrito por PANNEERSELVAM *et al.* (2011) em que, primeiramente, em um béquer, sais de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 , foram pesados e dissolvidos em 80,0 mL de água purificada em um sistema Milli Q e 5,0 mL de HCl $1,0\text{ mol L}^{-1}$. A solução foi então mantida sob agitação constante a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Depois, foi realizado o gotejamento de 20,0 mL de uma solução de NH_3 a 25% (v/v). Posteriormente ao fim do gotejamento, adicionou-se 4,0 g da resina sem diferenciação da coloração no sistema, mantendo-se as mesmas condições de agitação e temperatura por 30 min. Após a solução atingir a temperatura ambiente, as resinas magnetizadas foram submetidas a processos de lavagem com etanol, secagem em estufa a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e maceração em almofariz, conforme descrito anteriormente para as nanopartículas de magnetita. Desse modo, obteve-se R-MNPS (resina impregnada com nanopartículas de magnetita).

4.6 Caracterização das MNPs e das R-MNPs

As MNPs e R-MNPs obtidas foram caracterizadas empregando as seguintes

técnicas: DRX, IV-TF, MEV.

4.6.1 Espectrometria de difração de raios-X (XRD)

O DRX é uma técnica rápida, com preparo de amostra mínimo e com a finalidade de identificar a estrutura cristalina da amostra (HOLLER *et al.*, 2009). As medidas foram realizadas utilizando-se um tubo de cobre (1,5406 Å) e uma velocidade de 1° min⁻¹, na faixa angular de 2θ= 5 a 95° utilizando um equipamento Bruker modelo D8 Discovery DaVinci. As análises foram realizadas no laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Para calcular o tamanho médio, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 2):

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo que, L é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X, k é a constante que depende do formato do cristal, θ é o ângulo de difração e β é a largura do pico de difração a meia altura. O valor de k empregado é 0,89, uma vez que o formato da MNP foi considerado uma célula unitária cúbica e esférica (MONSHI *et al.*, 2012).

4.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

Para caracterização do material obtido, foi feita análise das resinas por infravermelho de reflectância total atenuada utilizando o equipamento Varian 660 com acessório GladATR produzido pela empresa PIKE para obtenção de espectros na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

4.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Analisou-se as amostras empregando um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6010LA utilizando um microscópio com resolução de 4 nm (com feixe a 20 kV), magnificação de 8X a 300.000X e voltagem de aceleração de 500 V a 20 kV. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física da UFV.

Para se observar a morfologia das partículas, as amostras foram fixadas, com o auxílio de uma fita adesiva dupla face, sobre *stubs* de alumínio (suportes) cobertos com uma fina camada de cola condutora. Em seguida, os *stubs* foram levados ao metalizador e revestidos com ouro. A área superficial específica foi calculada aplicando o método de Brunauer-Emmett-Teller

(BET), aos dados obtidos em um analisador de superfície (Quantchrome) utilizando 100 mg da amostra e adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K.

4.7 A aplicação dos materiais sintetizados na remoção de óleos derivados de petróleo de soluções aquosas

4.7.1 Óleos utilizados

Para os estudos de remoção foram utilizados três óleos: Óleo de Motor Novo (OMN) da marca Mobil Super Sintético 5W-30, Óleo de Motor Usado (OMU) proveniente da troca de óleo do carro e diesel (D) adquirido em um posto de gasolina de Viçosa-MG.

4.7.2 Planejamento Experimental

Realizou-se um planejamento experimental fatorial (2^4) para cada um dos óleos utilizados, sendo que variou-se quatro fatores (material (adsorvente/ou sintetizados, tempo de contato 2 ou 30 minutos, temperatura do sistema 5°C ou 45°C e massa da amostra de óleo 50 mg ou 70 mg) em dois níveis (+1 e -1), de acordo com a Tabela 5, resultando então em 16 condições, realizadas em triplicata para cada óleo estudado.

Tabela 5: Planejamento fatorial para a remoção de óleo de solução.

Condição	Material	Tempo de contato	Temperatura	Massa
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

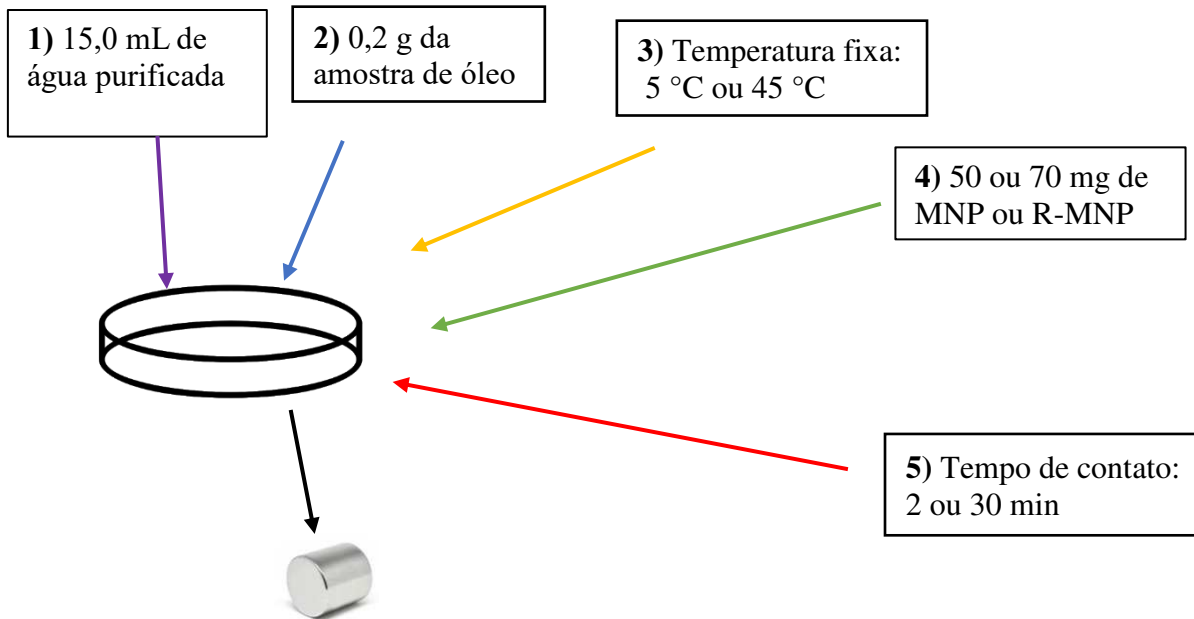
Material -1 = R-MNP; Material +1 = MNP; Tempo -1 = 2 min; Tempo +1 = 30 min; Temperatura -1 = 5 °C; Temperatura +1 = 45 °C; Massa -1 = 50 mg; Massa +1 = 70 mg.

4.7.3 Estudo da remoção dos óleos

O estudo de remoção de óleos foi baseado no trabalho de Debs (2017). Primeiramente, cerca de 15,0 mL de água purificada em um sistema Milli Q foram adicionados a uma placa de Petri e sobre esta água foram adicionados 0,200 g do óleo (OMN, OMU ou Diesel). Os conjuntos contendo água e óleo foram acondicionados nas temperaturas definidas para condução dos experimentos (5 °C ou 45 °C), sendo utilizada a geladeira para temperaturas de 5 °C e a estufa para os experimentos a 45 °C. Após a temperatura estabelecida ter sido alcançada, adicionou 50 ou 70 mg do material sintetizado foi polvilhado sobre as manchas de óleo e o conjunto foi mantido na temperatura determinada durante o tempo de contato pré estabelecido (2 min ou 30 min). O material foi retirado da solução por aplicação de campo magnético empregando-se um ímã de neodímio-ferro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) recoberto com pedaço de filme plástico, previamente pesado.

Em seguida, pela aplicação do campo magnético, esse material juntamente com o óleo arrastado, foi retirado da solução, colocado no dessecador, para que toda a água arrastada juntamente com o óleo fosse eliminada, e finalmente pesado para determinação da massa de óleo removida no processo. Figura 15.

Figura 15: Procedimento para o estudo de remoção dos óleos através da nanopartícula ou da resina.



Fonte: Elaborada pela autora, 2021.

4.7.4 Estudo da capacidade de remoção dos materiais sintetizados

Realizou-se o experimento descrito no 4.7.3 fixando-se a massa do óleo estudado em 0,5 gramas e em cada experimento foi adicionado uma massa diferente (0,01g; 0,05 g; 0,07 g; 0,1 g; 0,5 g; 1 g) do material magnético (MNP ou R-MNP). As temperaturas 5, 25 e 45 °C foram utilizadas para realizar estes experimentos. Deixando em contato por 2 minutos.

Realizou-se também experimentos, fixando a massa da partícula magnética em 0,05 g e variando-se a massa dos óleos em: 0,01 g; 0,05 g; 0,07 g; 0,1 g; 0,5 g; 1 g e 2 g. Todos os procedimentos descritos foram realizados em triplicata.

4.7.5 Tratamento dos dados

Todos os dados foram tratados em planilhas eletrônicas Microsoft Excel (2003-2010) e software OriginPro 8.0 (LabOrigin) e Minitab Statistical Software.

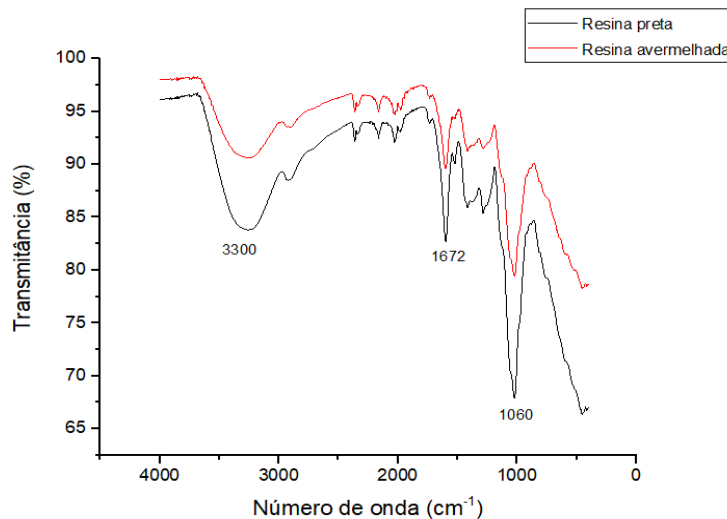
5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização da resina

A resina da paineira obtida foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) de difração de raios-X (DRX), por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise elementar.

O resultado da análise de infravermelho da resina preta e da resina avermelhada (Figura 16) apresentou picos de absorção dominantes em 3300, 1672 e 1060 cm^{-1} atribuídos à presença de hidroxila (OH) o estiramento da carbonila (C=O) e C-O respectivamente, comprovando assim estudo de DI FABIO que mostrava que a goma da resina apresentava alguns tipos de monossacarídeos, e além disso é possível ver alguns picos atribuídos a estiramos C-C e C-H.

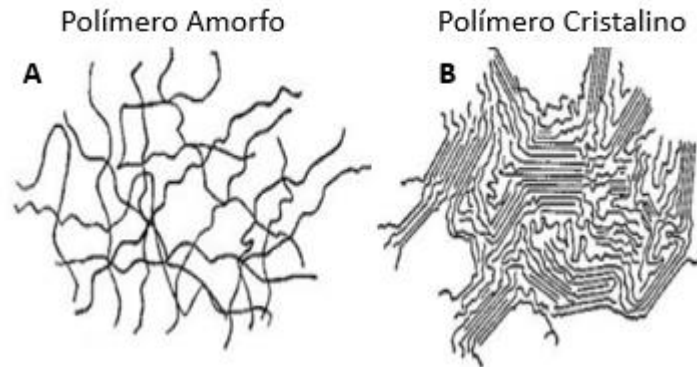
Figura 16: Espectro de FT-IR da resina preta (-) e da resina avermelhada (-).



Ambas as resinas preta e avermelhada apresentaram difratogramas de Raio X de pó muito similares na Figura 17. Observou-se uma ausência de picos de reflexão, confirmando que o material é amorfo/amorfizado. Uma vez que se trata de um tipo de material orgânico polimérico, sendo assim não esperado estrutura cristalina definida.

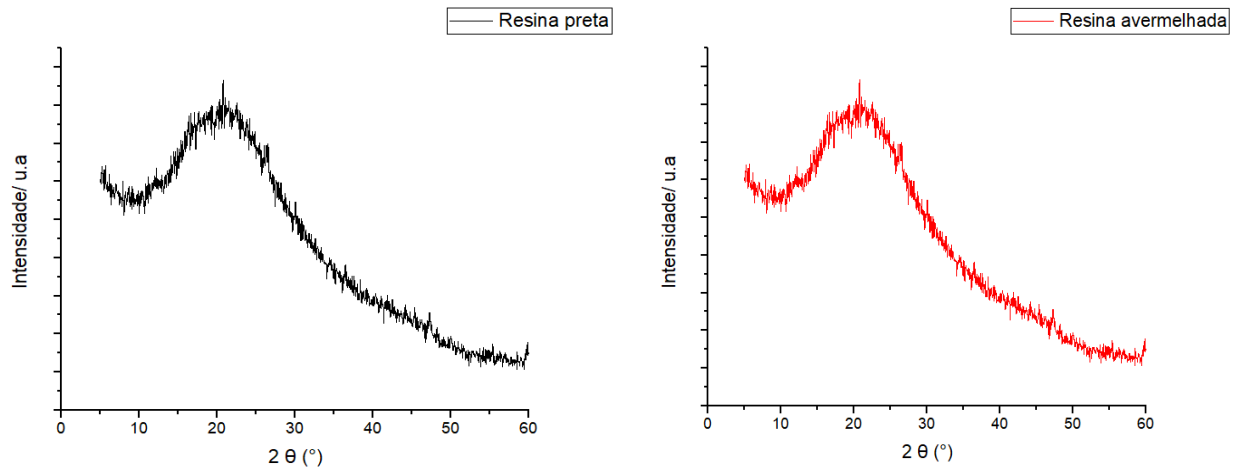
Os polímeros de um modo geral podem ser divididos em duas classes, amorfos e cristalinos. Sendo que as cadeias de um polímero no estado sólido podem estar dispostas em um estado desordenado, enolevadas ao acaso, formando um polímero amorfo; ou alinhadas, formando um registro regular no espaço, com periodicidade determinada, formando um polímero que contenha cristalinidade (AKCELRUD, 2007).

Figura 17: A) Representação esquemática de polímeros amorfos. B) Representação esquemática de polímeros cristalinos



Fonte: Adaptado de SPERLING (2006).

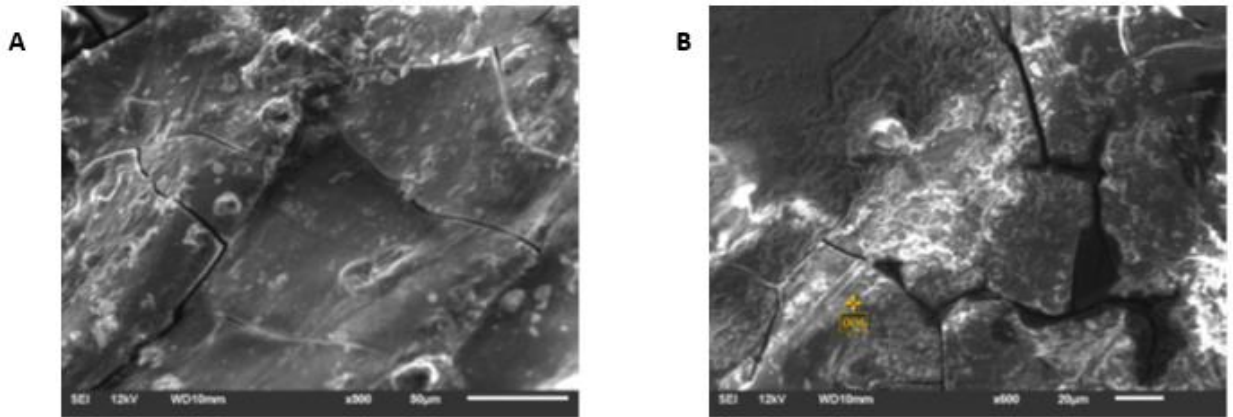
Figura 18: Difratoograma de raios X da resina preta e da resina avermelhada.



Outra técnica utilizada para caracterização foi a microscopia eletrônica de varredura que possui a finalidade de fornecer imagens da morfologia externa, ou seja, imagens da superfície do material (HOLLER *et al.*, 2009), através do bombardeamento de um feixe de elétrons em uma amostra sólida. Mostrando assim nas imagens as rugosidades, reentrâncias e informações referentes à superfície da amostra.

As imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, dos materiais nas ampliações de 500 e 600 vezes são apresentadas na Figura 19. Sendo que na Figura 19A percebe-se uma estrutura mais inteiriça do que na Figura 19B, o que pode ser uma explicação para o fato das resinas avermelhadas incharem mais quando estão na presença de água do que as resinas pretas.

Figura 19: Imagens de microscopia eletrônica dos materiais com ampliação de 500 vezes para A (resina preta) e de 600 vezes para B (resina avermelhada).



Realizou-se a análise elementar das resinas, com intuito de avaliar os principais componentes elementares das duas resinas. Os resultados da análise apresentados na Tabela 6 mostraram que ambas são compostas principalmente por carbono e em seguida por oxigênio, porém a resina preta apresenta maior teor de carbono, aproximadamente 69%, e menor de oxigênio, em torno de 29% . Já a resina avermelhada que apresenta um teor de carbono em torno de 53% e 46% de oxigênio. Embora a maior quantidade de oxigênio em relação ao carbono na Resina Vermelha possa sugerir a oxidação da Resina Preta, isso não é observado nos picos do FT-IR.

Tabela 6: Resultados da análise elementar para as resinas preta e avermelhada apresentando a porcentagem de cada elemento encontrado

Elemento	Resina preta		Resina vermelha	
	%(m/m)	%(mol/m)	%(m/m)	%(mol/m)
Carbono	68,77	5.73	53,2	4.43
Oxigênio	28,52	1.78	46,21	2.89
Magnésio	0,42	0.02	0,09	0.00
Silício	0,07	0.00	0,05	0.00
Potássio	2,51	0,06	0,34	0.01

Alumínio	0,21	0,01	0,10	0.00
----------	------	------	------	------

5.2.Comportamento da resina em função da variação da temperatura e do pH

Os hidrogéis são altamente responsivos quando há mudanças nos seus arredores, tais como alteração de pH, pressão, composição do solvente e/ou temperatura (BUWALDA *et al.*, 2014). Os hidrogéis sensíveis à temperatura contêm componentes hidrofóbicos e hidrofílicos nas estruturas (XUE *et al.*, 2002).

Além disso, a temperatura altera ainda a interação entre os segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos do hidrogel com as moléculas de água podendo ocasionar uma alteração na solubilidade da rede reticulada (BAJPAI *et al.*, 2008).

Com o intuito de entender um pouco mais sobre a resina da paineira estudou-se o comportamento destas em relação à variação de temperatura (20, 25, 35 e 45 °C), e em relação à variação de pH (3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 11,0). Em estudos preliminares, percebeu-se que em meios mais básicos a resina avermelhada, ao longo do tempo, deixava a solução com uma coloração rosada (Figura 20), comportamento não observado para a resina preta (Figura 21). As imagens apresentadas nas Figuras 20 e 21 mostram o inchamento das resinas no início e após 24 horas do experimento. Para facilitar a visualização, as resinas foram circuladas com tinta azul.

Figura 20: Resina avermelhada em pH=11,0 e temperatura de 45 °C: A) tempo 0 B) em 30 min C) em 4 h D) Após 24 h.

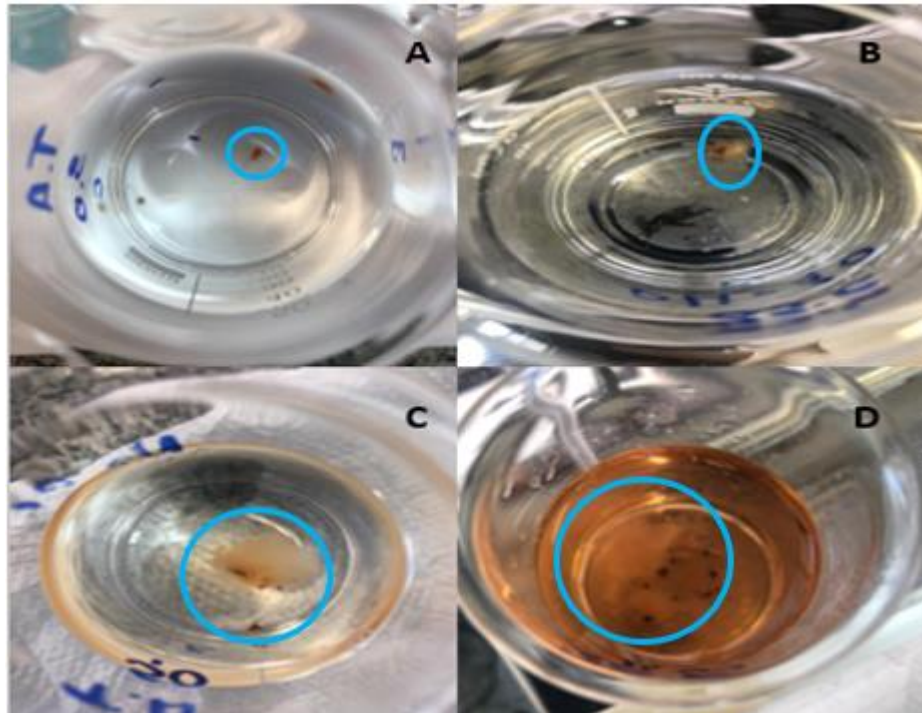
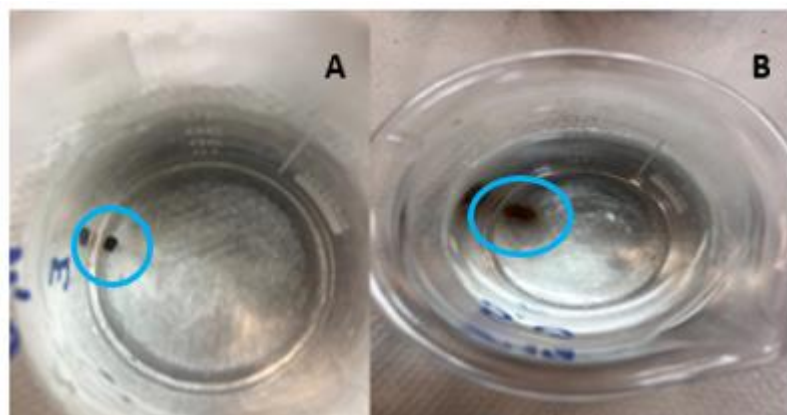


Figura 21: Resina preta em pH=11 e temperatura de 45 °C: A) tempo 0. B) Após 24 h.

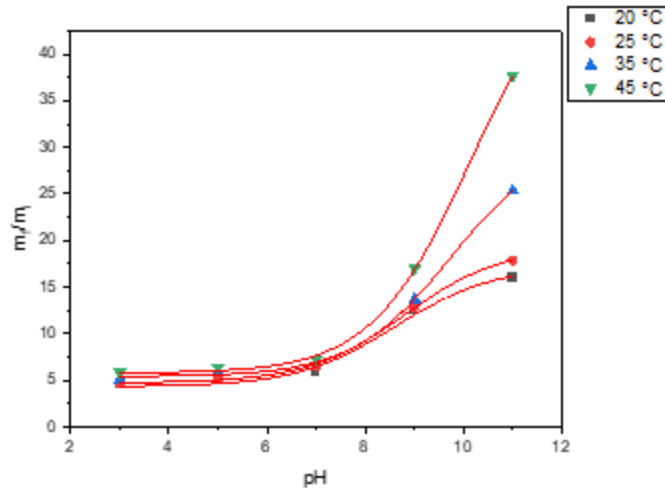


Com o intuito de avaliar o inchamento e as principais características das duas resinas frente a variação de pH e de temperatura realizou-se os experimentos conforme demonstrando na Tabela 4. Para avaliar o inchamento da resina ao longo do tempo, utilizou-se inicialmente um paquímetro digital para medir a largura das mesmas, medindo-se também a massa de cada uma. O acompanhamento se deu através de fotos para que fosse possível avaliar esse inchamento ao longo do tempo e no final pela variação final no volume da água como era de conhecimento o valor inicial utilizou-se de um proveta para ver a diferença em relação ao volume inicial. Pesou-se novamente as resinas e calculou-se o diâmetro com o uso do paquímetro para avaliar o inchamento referente à absorção de água que as mesmas

apresentavam ao longo do tempo.

Conseguiu-se então avaliar o comportamento da resina avermelhada, o qual é representado na Figura 22 e da resina preta sendo representado na figura Figura 24, levando-se em conta a razão da massa final e da massa inicial em cada pH estudado frente a cada temperatura.

Figura 22: Comportamento da resina vermelha frente a variação de pH em cada temperatura.



A equação que representa esse comportamento da resina pode ser descrita como:

$$\frac{m_f}{m_i} = \alpha_1 A \quad \text{equação 3}$$

Onde A é uma constante e α_1 é a fração de equilíbrio dos grupos desprotonados (bases de Bronsted) e provavelmente ionizados, explicando o inchamento pela repulsão eletrostática entre os grupos. Sendo que a equação de α_1 é dada por:

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + 10^{pKa-pH}} \quad \text{equação 4}$$

Enquanto a influência da temperatura sobre o inchamento foi associada à influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio explicada pela equação de Van't Hoff

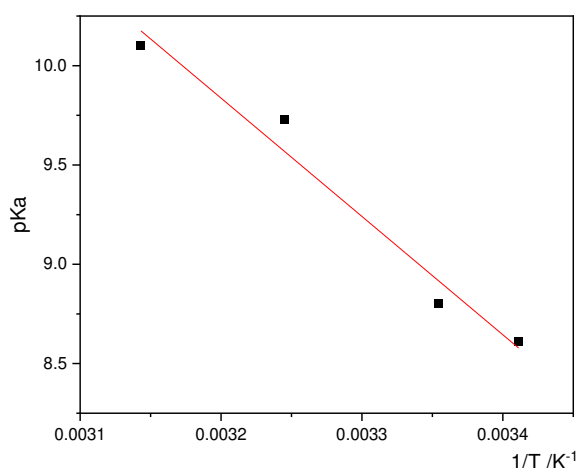
$$pKa = -\frac{\Delta S}{2,303R} + \frac{\Delta H}{2,303R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{equação 5}$$

Obtendo assim como modelo de regressão para os dados apresentados na a Figura 23, a seguinte equação:

$$pKa = (28,9 \pm 2,5) - (5,96 \pm 0,75) \cdot 10^{+3} \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{equação 6}$$

Considerando a constante dos gases igual a $8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a entalpia e entropia envolvidas foram $49,6 \text{ kJ/mol}$ e 240 J/mol , respectivamente.

Figura 23: Relação entre o pKa e razão $1/T$.

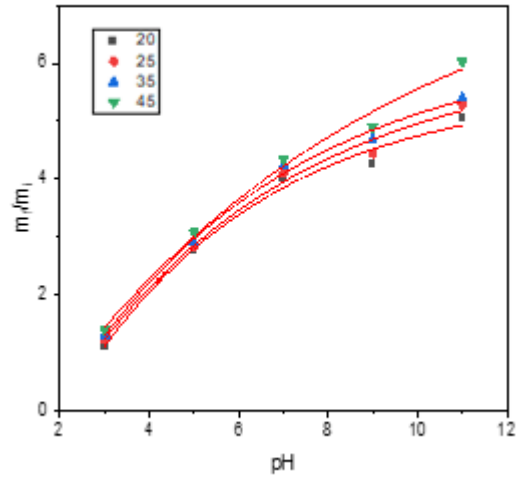


Ainda que tenha sido observada a dependência dos dados com a constante de acidez, o processo envolvido pode também ser a hidrólise de ésteres aromáticos ou amidas, uma vez que a constante de velocidade também pode ser dependente da fração de equilíbrio.

Já o inchamento da resina preta foi muito distinto do apresentado pela resina vermelha. Observou-se um aumento constante do inchamento da resina com o aumento do pH, mas um efeito muito pequeno da temperatura sobre esse comportamento. Além disso, o inchamento foi muito inferior (máximo de cerca de 6 vezes) ao da resina vermelha (máximo de cerca de 37 vezes).

Esse resultado apresentado na Figura 24 corrobora com as diferenças observadas entre ambas as resinas.

Figura 24: Comportamento da resina preta frente a variação de pH em cada temperatura.



O experimento foi realizado medindo a quantidade de ácido sulfúrico ou de hidróxido de sódio necessária para manter o pH constante ao longo do tempo. A condutividade elétrica da solução não apresentou nenhuma variação brusca, devido ao valor inicial elevado. Com isso para obter-se o balanço de carga temos as seguintes considerações.

Foi considerado o balanço de carga do sistema (OLIVEIRA, 2009):

$$\sum q_i [i] = 0 \quad \text{equação 7}$$

Sendo que é o somatório do sistema consistem em: o produto das concentração [i] pela sua carga (q_i)

Para as soluções que foram acidificadas com H_2SO_4 1,0 mol/L, o balanço de carga se dará da seguinte forma:

$$[H^+] - [OH^-] - q_e(SO_4^{2-}) c(SO_4^{2-}) = -q_e c(L) \quad \text{equação 8}$$

Sendo $-q_e c(L)$, a contribuição de carga referente ao que a resina libera ou consome de prótons, e q_e é a carga efetiva

$$q_e = \sum \alpha_i q_i \quad \text{equação 9}$$

onde α_i é a fração de equilíbrio da espécie i de um sistema ácido-base de Bronsted e q_i , a sua carga elétrica.

Para as soluções basificadas com NaOH 0,01 mol/L, o balanço de carga pode ser expresso pela Equação 6:

$$[H^+] - [OH^-] + [Na^+] = -q_e c(L) \quad \text{equação 10}$$

Sendo $-q_e c(L)$ a concentração referente ao o que a resina libera no meio.

Dessa forma consegue-se avaliar, através de cálculos, qual foi o comportamento da resina frente a variação de pH em cada temperatura.

Para todas as resinas avermelhadas a função que melhor se adequou foi a ExpDec2 do Origin 8.0 (Equação 11):

$$y = y_0 + A_1 e^{-\left(\frac{x}{t_1}\right)} + A_2 e^{-\left(\frac{x}{t_2}\right)} \quad \text{equação 11}$$

Já para as resinas pretas a função que melhor se adequou foi a ExpDec1 do Origin 8.0 para todas as temperaturas, exceto a de 45 °C que seguiu o modelo da resina avermelhada.

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{x}{t_1}} \quad \text{equação 12}$$

Os resultados dos experimentos são demonstrados nas Figura 25, 26, 27 e 28 e nas equações das tabelas 7 e 8.

Figura 25: Relação da variação da concentração $q_e c(L)$ liberada pela resina preta e avermelhada no pH=11,00, na temperatura de 20 °C ao longo do experimento.

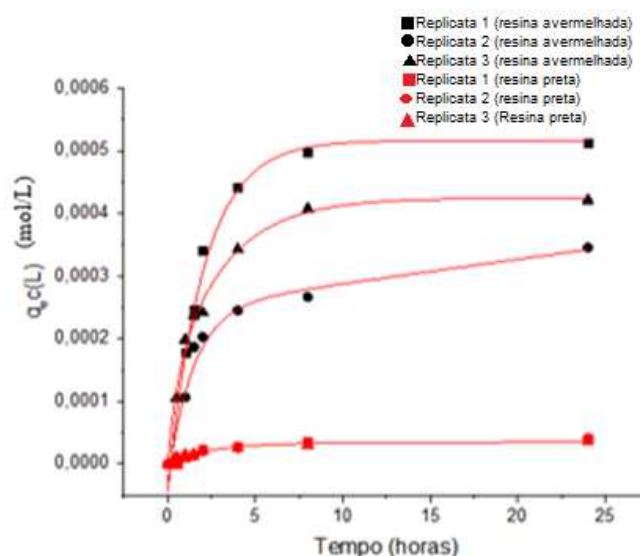


Figura 26: Relação da variação da concentração $q_c(L)$ liberada pela resina preta e avermelhada no pH=11,00, na temperatura de 25 °C ao longo do experimento.

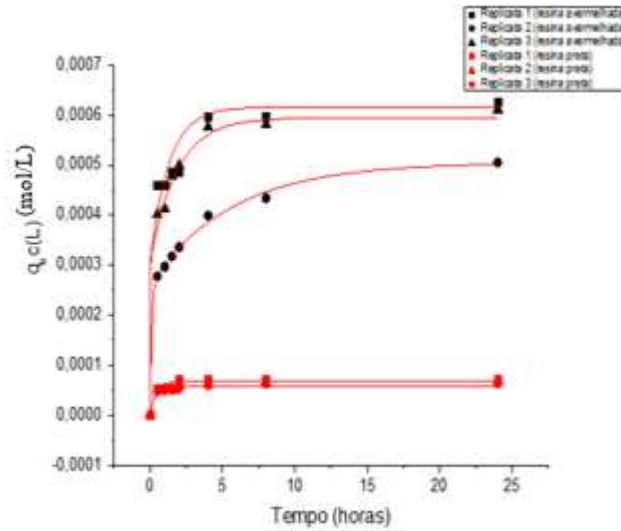


Figura 27: Relação da variação da concentração $q_c(L)$ liberada pela resina preta e avermelhada no pH=11,00, na temperatura de 35 °C ao longo do experimento.

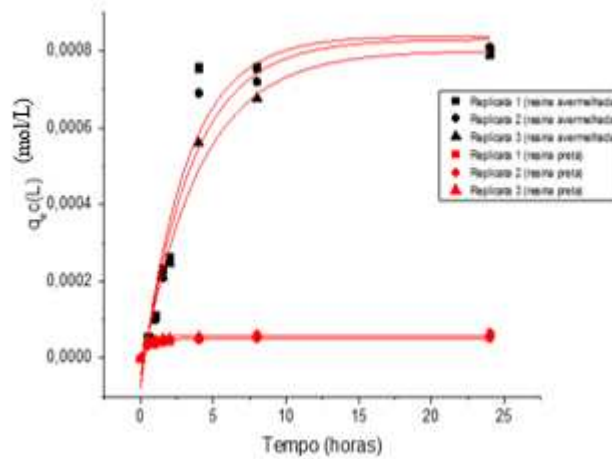
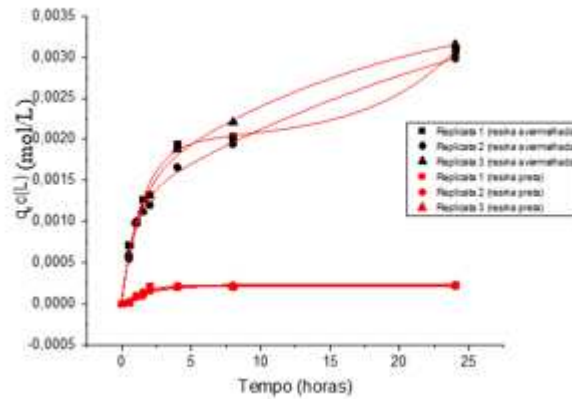


Figura 28: Relação da variação da concentração $q_e C(L)$ liberada pela resina preta e avermelhada no pH=11,00 na temperatura de 45 °C ao longo do experimento



Para os demais pH=3,0; pH=5,0; pH=7,0 e pH=9,0 como os comportamentos das resinas se apresentaram da mesma forma que em pH=11,0 modificando apenas a quantidade liberada no meio que foi bem inferior as condições, porém o comportamento se manteve para as resinas estudadas e as temperaturas.

O que pode explicar o fato dessa liberação ter ocorrido de forma diferente nos pH estudados é devido ao fato de que os possíveis grupo hidrofílicos (-COOH) presentes na resinas podem formar facilmente uma ligação de hidrogênio intermolecular com a molécula de água, absorvendo mais água ocasionando um inchamento do hidrogel (PENG *et al*, 2014) e liberando assim outros íons no meio. Quando o hidrogel está em uma solução alcalina pH=9,00 e pH=11,00 aparentemente há um maior número de cargas elétricas livres, aumentando a interação com as moléculas de água o que é mostrado na Figura 20.

Tabela 7: Comportamento para cada experimento em suas temperaturas para a resina avermelhada.

Temperatura	y_1	A_1	A_2	t_1	t_2	R^2
20°C	$5,53E^{-4} \pm 1,39E^{-5}$	$2,55E^{-4} \pm 2,34E^{-5}$	$1,97E^{-4} \pm 0,98E^{-5}$	$0,11 \pm 0,13$	$4,95 \pm 2,45$	0,9880
25°C	$5,05E^{-4} \pm 1,27E^{-5}$	$-2,62E^{-4} \pm 1,81E^{-5}$	$-2,43E^{-4} \pm 1,54E^{-5}$	$0,12 \pm 0,09$	$5,62 \pm 1,03$	0,9977
35°C	$6,44E^{-4} \pm 1,27E^{-4}$	$-3,09E^{-4} \pm 5243,19$	$-4,16E^{-4} \pm 3,09$	$1,97 \pm 9433,09$	$3,67 \pm 10011,52$	0,9871
45°C	$0,00197 \pm 0,0025$	$-0,001 \pm 2,36E^{-4}$	$0,003 \pm 0,00238$	$0,93 \pm 0,28$	$5,27 \pm 39,41$	0,9972

Tabela 8:Comportamento para cada experimento em suas temperaturas para a resina preta.

Temperatura	y ₁	A ₁	A ₂	t ₁	t ₂	R ²
20°C	4,24E ⁻⁴ ± 1,58E ⁻⁵	-1,134E ⁻⁴ ± 9,12759E ⁻⁵	-	0,51102 ± 0,49	-	0,9870
25°C	5,93E ⁻⁵ ± 3,33E ⁻⁶	-5,83E ⁻⁵ ± 5,62E ⁻⁶	-	0,36 ± 0,12	-	0,9349
35°C	8,01E ⁻⁴ ± 4,35E ⁻⁵	-8,46E ⁻⁴ ± 4,94E ⁻⁵	-	3,98 ± 0,61	-	0,9838
45°C	2,22E ⁻⁴ ± 2,04E ⁻⁵	-1,21E1 ⁻⁴ ± 0,43E ⁻⁴ *	-1,19E ⁻⁴ ± 1,11E ⁻⁴	1,67 ± 11515,81	1,67 ± 11681,95	0,9745

Com o inchamento, parte solúvel da resina é liberada na solução, aumentando a coloração da solução como demonstrado na Figura 20. Na Figuras 29 a 32 pode-se observar o aumento absorbância com o tempo e com o aumento do pH do meio através dos espectros de absorção as soluções principalmente para resina avermelhada. Por outro lado, para a resina preta não foram observados aumentos na absorbância significativos, apenas na temperatura de 45°C em pH básico apresentou um pouco de liberação.

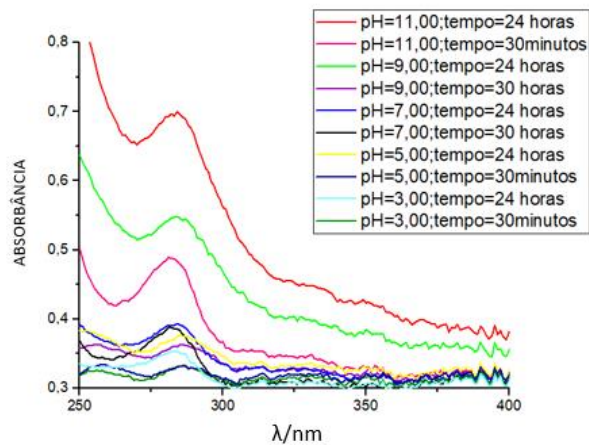
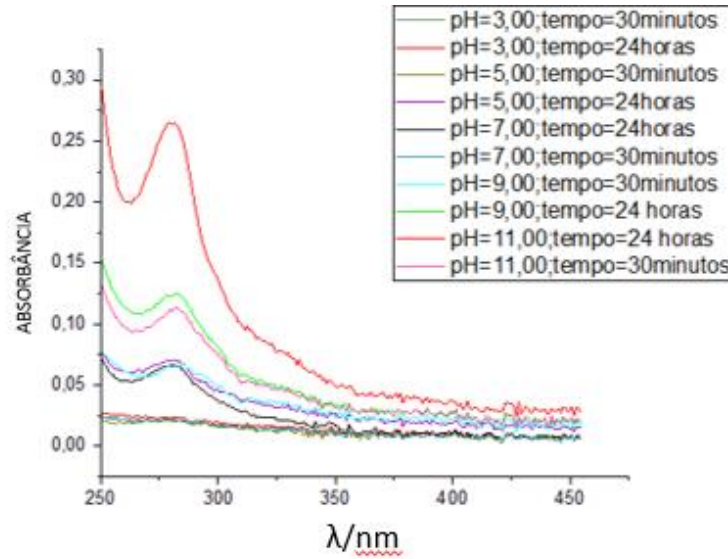
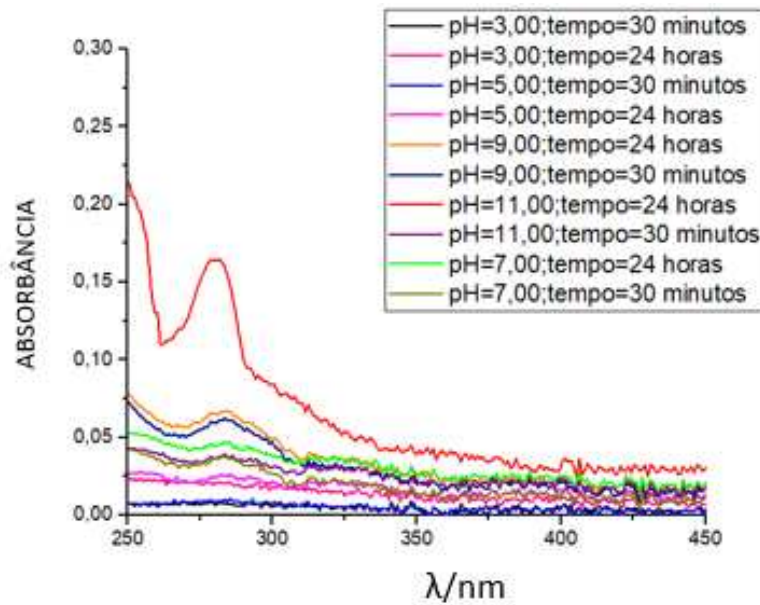
Figura 29: Espectros das soluções, em diferentes valores de pH, que estavam em contato com a resina avermelhada na temperatura de 45°C.

Figura 30: Espectros das soluções, em diferentes valores de pH, que estavam em contato com a resina avermelhada na temperatura de 35°C.



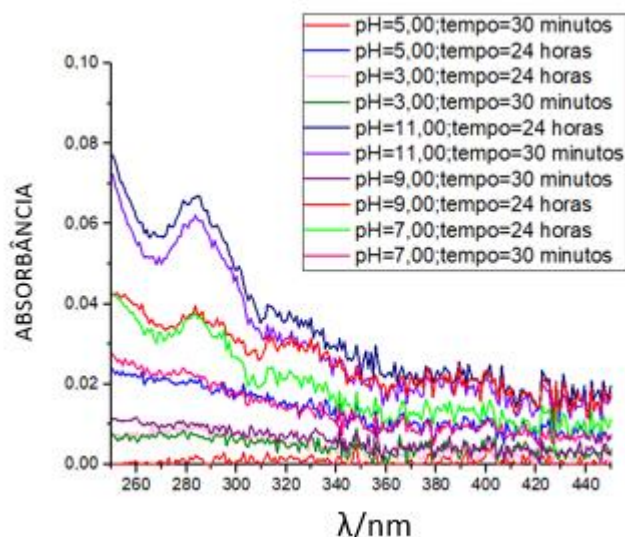
O comportamento da resina em questão de coloração para a temperatura de 20 °C e 25 °C apresentou o mesmo perfil por isso decidiu-se por plotar um gráfico apenas para as duas temperaturas.

Figura 31: Espectros das soluções, em diferentes valores de pH, que estavam em contato com a resina avermelhada na temperatura de 25°C e 20°C



Já para a resina preta o comportamento se manteve o mesmo independente da temperatura utilizada, apresentando assim mais uma justificativa para que a resina avermelhada apresente um inchamento tão superior ao da resina preta.

Figura 32: Espectros das soluções, em diferentes valores de pH, que estavam em contato com a resina preta na temperatura de 45°C



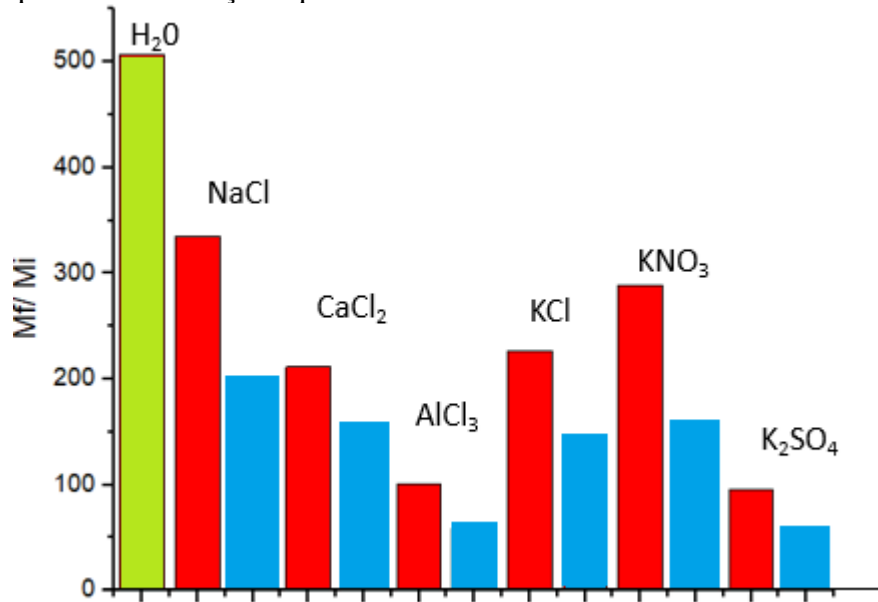
Os espectros apresentam um máximo de absorção em 280 nm para todos os experimentos com maiores absorvâncias que os outros, porém, esses resultados indicam que ambas as resinas liberam possivelmente o mesmo composto na solução. Porém a resina avermelhada libera uma maior quantidade desse composto. Possivelmente a liberação desse composto ocorra devido ao inchamento da resina pela água.

5.3. Estudos da resina em diferentes soluções eletrolíticas

Foi estudado o efeito de diferentes eletrólitos sobre o inchamento das resinas. Inicialmente após adicionar os 10,0 mL de cada uma da solução estudada, sendo que o experimento ocorreu a temperatura ambiente foram medidos a condutividade inicial da solução, o pH, e o tamanho das resinas. Durante os tempos pré-estabelecidos não foram observadas variações no pH do meio permanecendo o mesmo durante o estudo. Já a condutividade elétrica variou em cada solução de acordo com a concentração e tipo de solução eletrolíticas utilizada. Para comparar os resultados foi utilizado uma solução de água destilada sem ajuste de pH, com o intuito de entender o comportamento da resina frente aos íons e em soluções aquosas.

Como foi medido a massa no início do experimento e no final para as resinas avermelhadas e pretas, plotou-se um gráfico comparativo com o intuito de visualizar a razão entre a massa final e a massa inicial como representando na Figura 33 e na Figura 34.

Figura 33: Relação entre a massa final e a massa inicial (mf/mi) da resina avermelhada em função do íon presente na solução aquosa



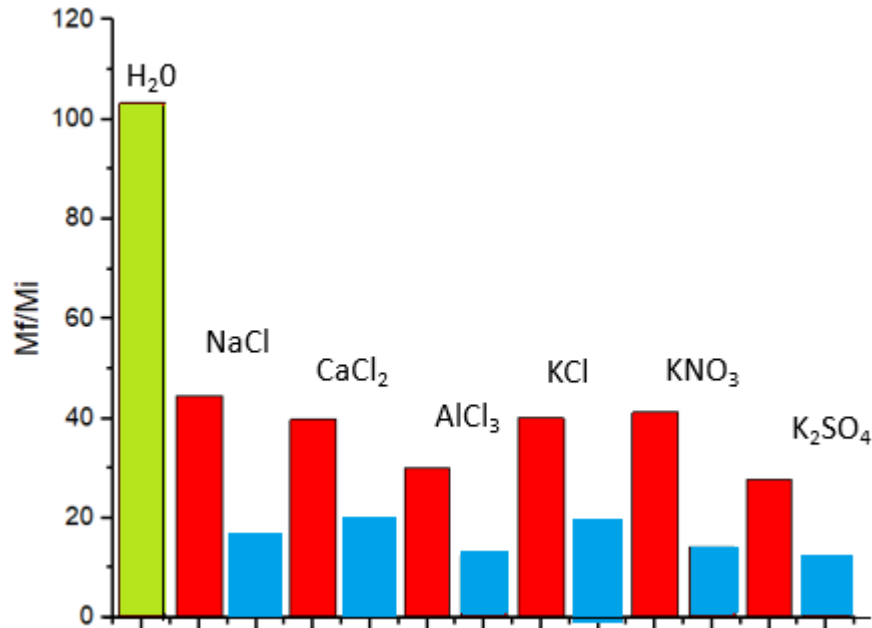
*Em azul as soluções com concentração 0,01 mol/L e em vermelho 0,001 mol/L.

A água destilada, apresentou melhor relação entre mf/mi, indicando maior capacidade de inchamento da resina avermelhada do que as soluções contendo os íons estudados. Para uma mesma concentração a taxa de inchamento das soluções foi $\text{NaCl} > \text{KNO}_3 > \text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{K}_2\text{SO}_4$. Observa-se que para as soluções com diferentes concentrações, quanto maior a concentração do eletrólito, menor a taxa de inchamento da resina. Com relação aos sais de cloreto, observa-se que quanto menor a massa molar, maior a taxa de inchamento ($\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{AlCl}_3$) da resina.

Tanto para os cátions quanto para os ânions, quanto maior a carga do íon, menor o inchamento. Para íons com mesma carga, aqueles com raio hidratado maior (Na^+ comparado com K^+ e nitrato, comparado com cloreto) apresentam maior inchamento.

Para a resina preta, (Figura 34) o comportamento foi similar ao da resina avermelhada, apresentando, entretanto, menor diferença de inchamento entre os íons.

Figura 34: Relação entre a massa final e a massa inicial (Mf/Mi) da resina preta em função do íon presente na solução aquosa.



*Em azul as soluções com concentração 0,01 mol/L e em vermelho 0,001 mol/L.

Com esses resultados pode-se perceber que as resinas utilizadas são hidrogéis e apresentam alta taxa de inchamento na presença de água, possivelmente devido à alta hidratação dos íons nas cadeias do polímero, mas não apresentam tal comportamento em soluções salina. É além disso, é possível perceber que quanto menos a concentração do sal há maior recuperação da resina independente da cor.

5.4. Síntese e caracterização da magnetita e da resina impregnada com óxido de ferro

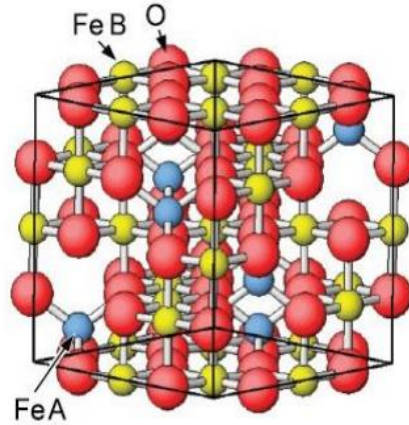
A síntese das nanopartículas de magnetita e da resina impregnada com óxido de ferro, se deu como descrita em matérias e métodos. Calculou-se então o rendimento da reação em que se obteve 87% para a magnetita e 79% para a resina impregnada.

5.4.1. DRX

A magnetita apresenta uma estrutura cristalina bem conhecida e definida. Sendo espinélica inversa cúbica onde possuem cátions em sítios tetraédricos e octaédricos. Os íons de ferro chamados de FeA representam os íons de Fe³⁺ que ocupam um oitavo dos sítios tetraédricos (sítios A) na célula unitária, enquanto FeB, representam uma mistura 1: 1 dos cátions Fe²⁺ e Fe³⁺ que preenchem metade dos sítios octaédricos. Uma célula unitária de

Fe_3O_4 consiste em 32 átomos de oxigênio e 24 átomos de ferro sendo sua representação mostrada na Figura 35. (JORDAN *et al.*, 2006) (NOVOTNY *et al.*, 2013)

Figura 35: Célula unitária de Fe_3O_4 nos planos de direção (001) compreendendo átomos de FeA, FeB e átomos de oxigênio.



Fonte: (NOVOTNY *et al.*, 2013)

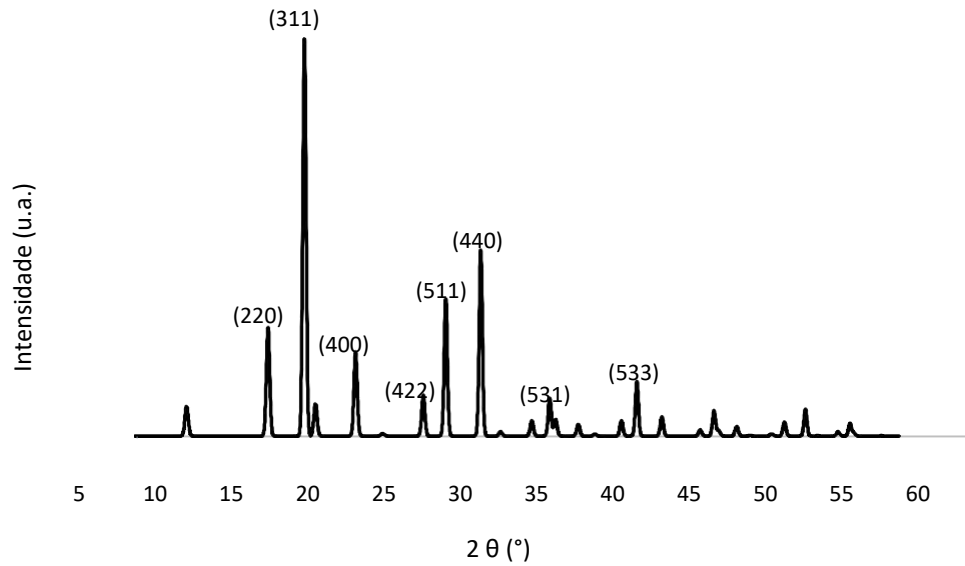
Em sua ficha catográfica é possível retirar algumas informações importantes para a caracterização da magnetita, dados abordados na tabela 9, e no difratograma da Figura 36.

Tabela 9: Ficha cristalográfica da magnetita obtida a temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando radiação de molibdênio $K\alpha_1$ ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$).

Dimensões	Sistema do Cristal	Grupo Mineral	Grupo espacial
$a = 8,394 \text{ \AA}$ $b = 8,394 \text{ \AA}$ $c = 8,394 \text{ \AA}$	Cúbico	Espinel	$Fd\bar{3}mZ$
$\alpha = 90,0^\circ$ $\beta = 90,0^\circ$ $\gamma = 90,0^\circ$			

Fonte: FLEET, 1982

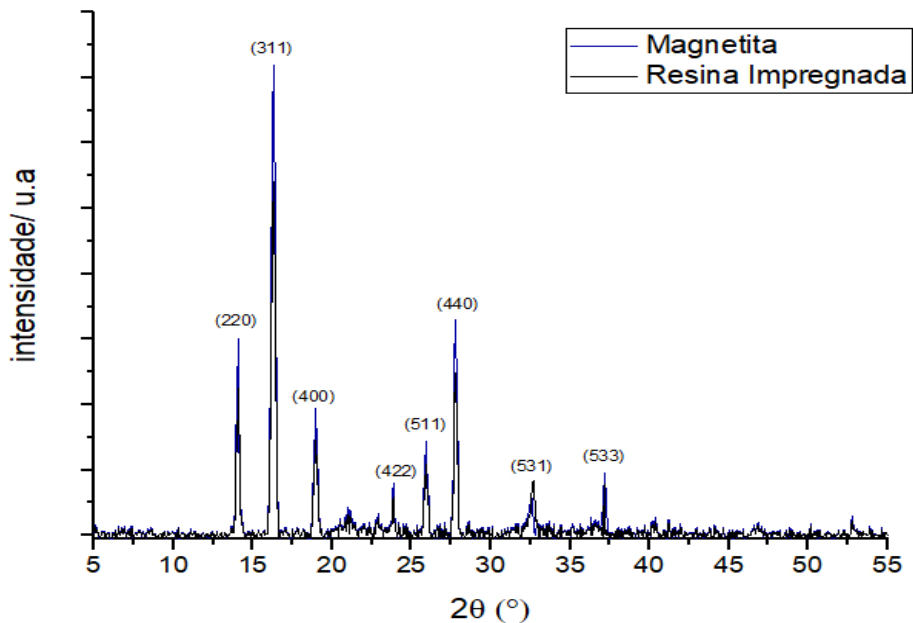
Figura 36: Difratograma da magnetita com fonte de radiação de Mo $K\alpha_1$ com comprimento de onda de 0,71 Å.



Fonte: FLEET, 1982.

Os difratogramas da magnetita e da resina impregnada com oxido de ferro apresentados na Figura 37 comprovam que houve a síntese, eles apresentam os principais picos conforme demonstrados na literatura através da Figura 36. Além disso, há os picos de reflexão mais intensos que correspondem aos planos (220), (311), (400), (422), (511), (440), (531) e (533).

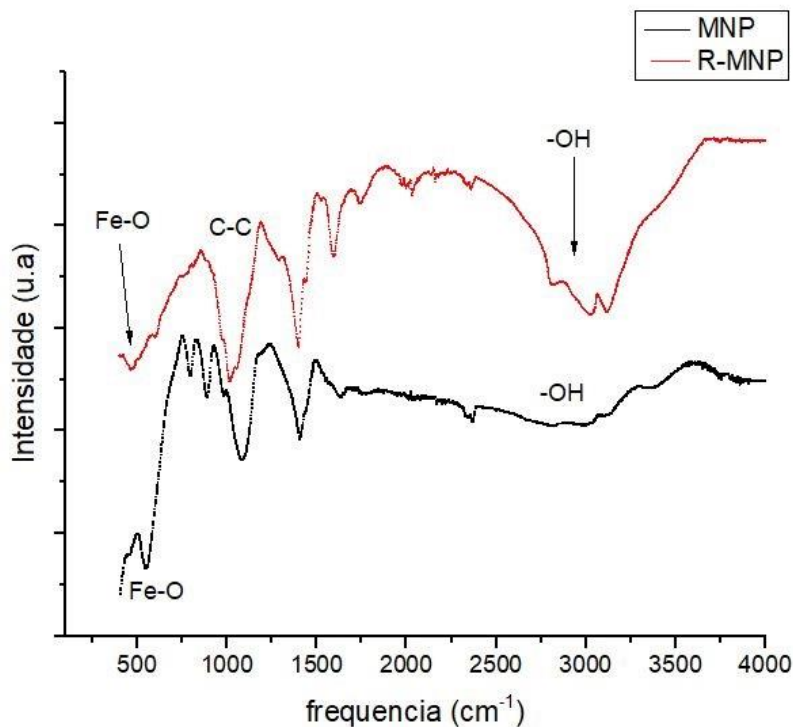
Figura 37: Difratogramas dos materiais: nanopartículas de magnetita (MNP) e resina impregnada com oxido de ferro (R-MNP)



5.4.2. Espectroscopia de absorção de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia vibracional da região do infravermelho dos materiais está apresentada na Figura 38. O espectro da R-MNP, no qual se destacam as bandas em, 1140, 1529 e 3230 cm^{-1} , que correspondem, respectivamente, ao grupo -C-C-, estiramento, ao estiramento C=O, e a última banda pode ser atribuída ao estiramento O-H além do estiramento 580 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Fe-O apresentando assim suas características quanto resina e sua impregnação.

Figura 38: Espectros de infravermelho da magnetita (MNP) e da resina impregnada (R-MNP).

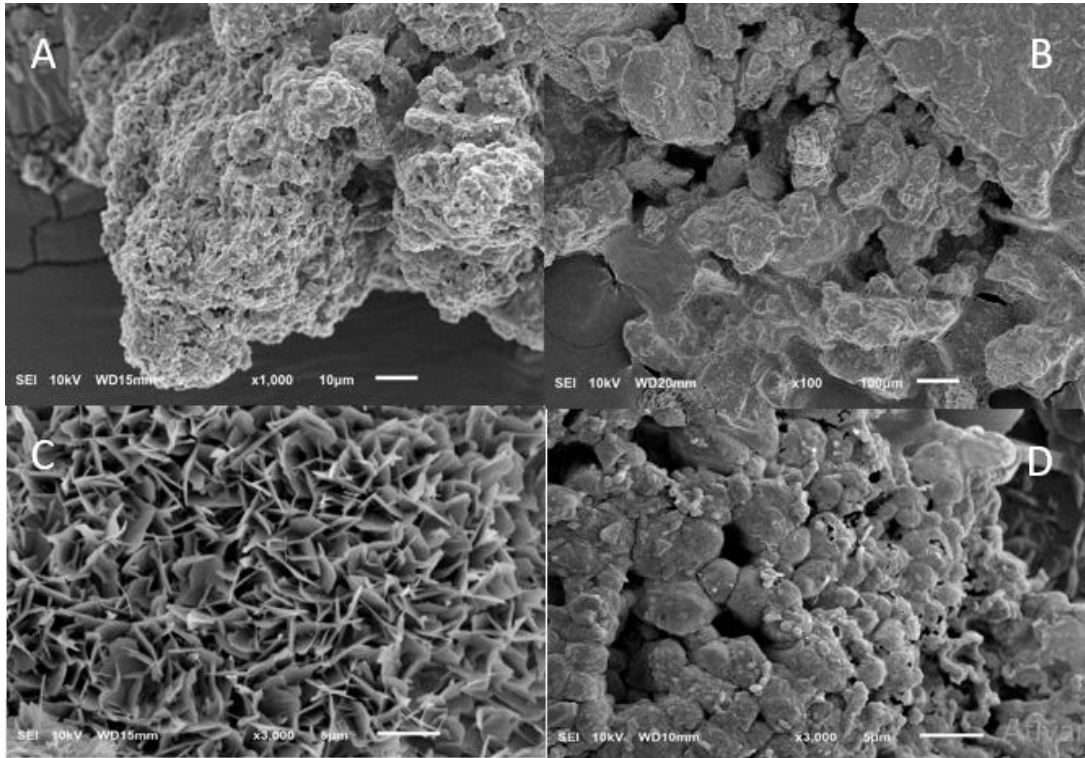


No espectro da MNP (Figura 38), a principal banda apresentada está em 580 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Fe-O, e também, a banda de dobramento O- H em 3460 cm^{-1} , devido aos grupos hidroxila na superfície das NPs.

5.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 39 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, dos materiais nas ampliações de 100, 1000 e 3000 vezes.

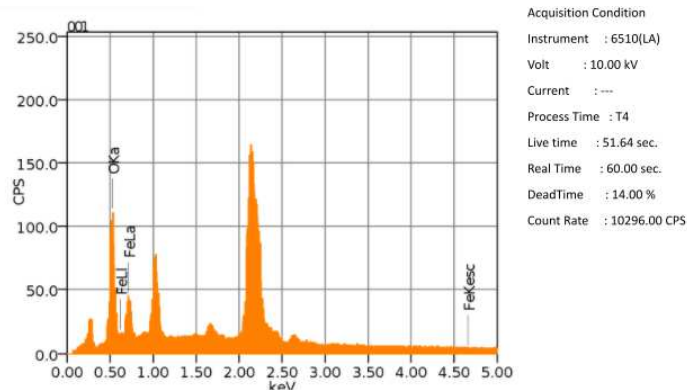
Figura 39: Imagens de microscopia eletrônica A) ampliada em 1000 vezes da R-MNP. B) ampliada em 100 vezes da R-MNP. C) ampliada 3000 vezes da MNP. D) ampliada 3000 vezes da MNP.



Na imagens pode-se observar os aglomerados de NPs de magnetita. Sendo que os aglomerados podem apresentar tamanhos diferentes, o que é esperado para a síntese de coprecipitação, na qual não há um controle do tamanho das NPs formadas. Além disso, consegue-se ver na Figura 39-A viu-se que há um recobrimento das resinas, muito provavelmente estas estavam recobertas pelas NPs.

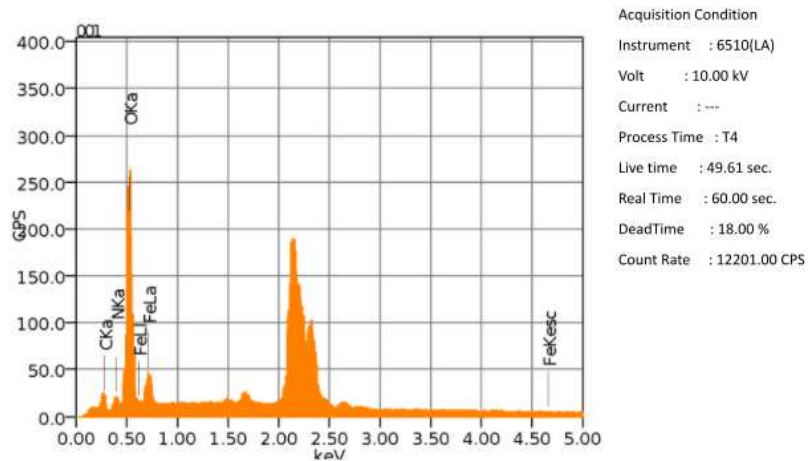
5.4.5 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Os resultados da análise EDS para a MNP e para a R-MNP se encontram nas Figura 40 e tabela 10 e Figura 41 e Tabela 11 respectivamente.

Figura 40: Resultado de elementos químicos presentes na MNP.**Tabela 10:** Resultados da análise elementar para MNP.

Elemento	% Massa
O	49,58
Fe	50,42

Como pode-se observar pelos dados obtidos a MNP apresentou apenas elementos de Fe e O caracterizando assim mais uma vez como um óxido de ferro.

Figura 41: Resultado de elementos químicos presentes na R-MNP.**Tabela 11:** Resultados da análise elementar para R-MNP.

Elemento	% Massa
O	31,48
Fe	57,89
C	11,19
N	10,24

A R-MNP apresenta-se elementos de Fe e de O, como esperado, devido a impregnação do óxido de ferro. Porém, como a mesma era composta por polissacarídeos, era de se esperar o elemento C, além disso, a atribuição do elemento N pode estar ligada a ser utilizado hidróxido de amônio durante a reação e de alguma forma o mesmo ter tido um pouco de impregnação na resina.

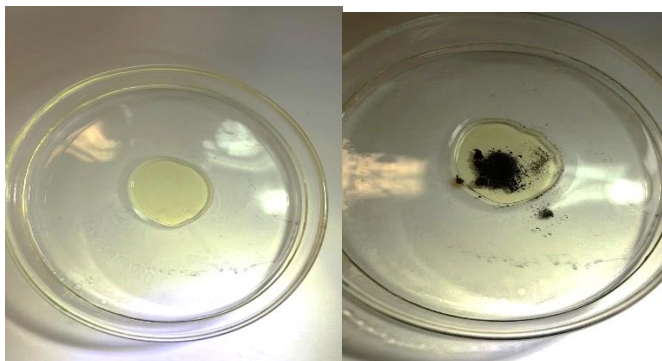
De um modo geral, com as análises feitas foi possível caracterizar tanto a MNP quanto a R-MNP, e mostrar que a síntese de coprecipitação resultou no óxido de ferro e que foi possível impregnar a resina com esse óxido.

5.5 Remoção dos óleos

Após as sínteses da MNP e da R-MNP foi realizado o experimento para a remoção dos óleos como demonstrado na Figura 15. A remoção dos óleos foi realizada com auxílio do ímã sendo que em estudos anteriores (DEBS, 2017) foi demonstrado que grande parte desses materiais estudados foram arrastados sem que haja o contato direto com os materiais magnéticos, sendo assim independente de sorção, como podemos perceber pela figura 42 há parte de óleos que não estão em contato com material magnético.

Esse fato pode ser explicado uma vez que as moléculas que compõem os óleos (dipolo induzido-dipolo induzido) promovem a condução de moléculas que não estão em contato com os materiais sintetizados em direção ao ímã, por efeito de arraste sendo assim ocasionando em fenômenos predominantemente físicos e mecânicos.

Figura 42: Mancha de óleo na superfície da água e posteriormente adição das MNP sobre a mancha de óleo.

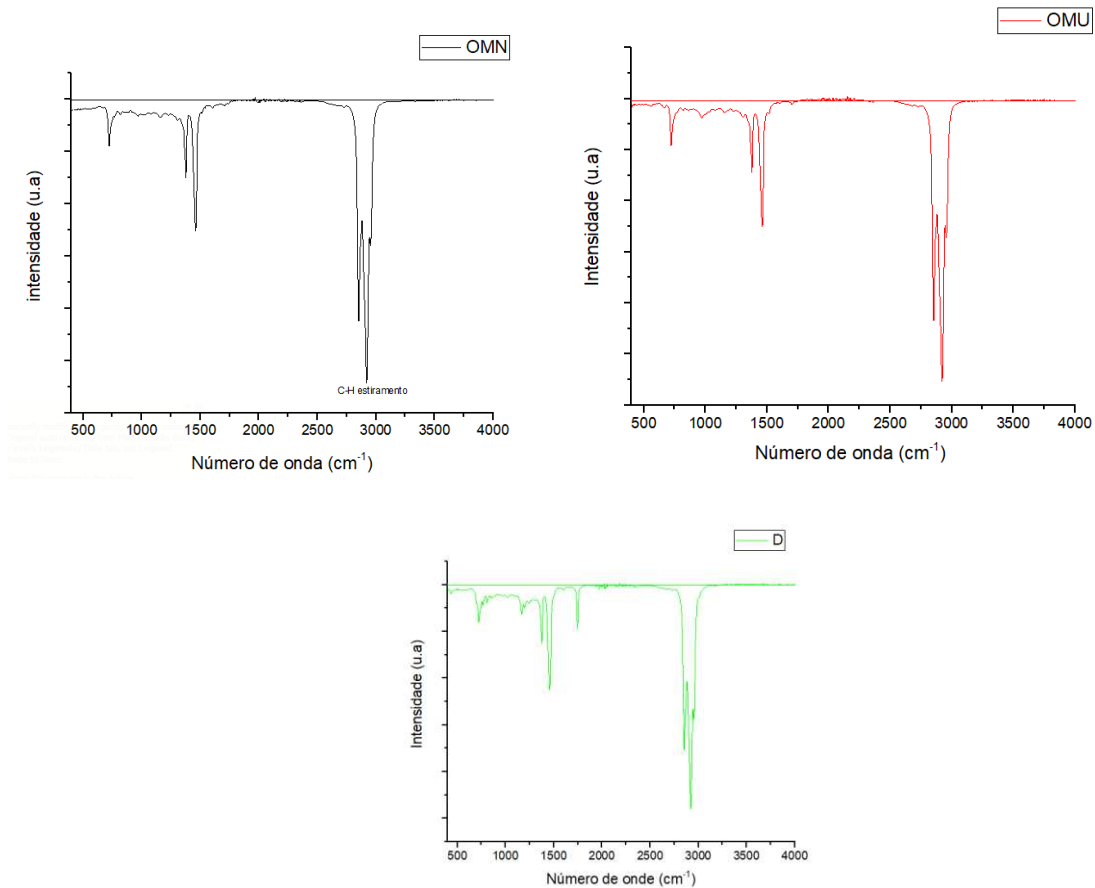


Fonte: Acervo pessoal

O estudo como descrito em matérias e métodos se deu com 3 tipos de óleos diferentes

(diesel, motor novo, e motor usado). Com o intuito de entender um pouco mais sobre as estrutura que os compõem realizou um IV-FT, para até mesmo discutir os possíveis resultados obtidos em relação a porcentagem de óleos retirados pelos materiais.

Figura 43: Infravermelho do OMN (óleo de motor sujo), OMU (óleo de motor usado) e D (diesel)



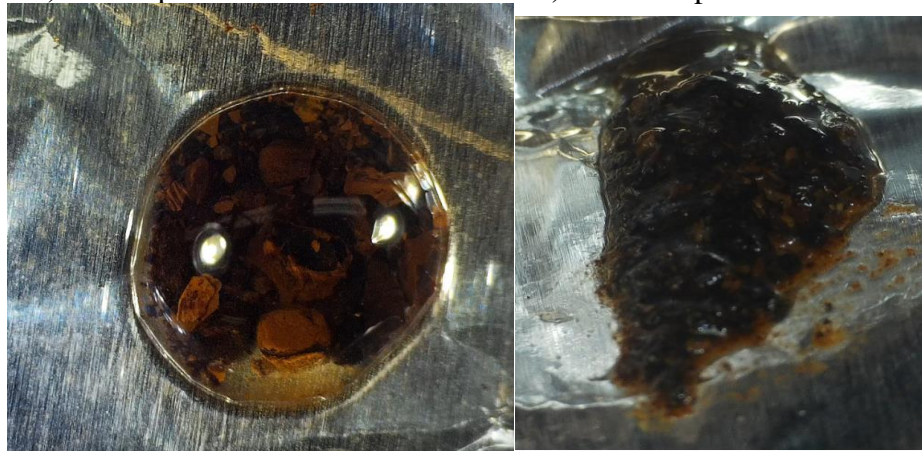
Como podemos perceber em ambos os espectros a bandas de absorção de maior intensidade são na região de 2800 a 3000 cm^{-1} que podem ser atribuídas às ligações C-H do grupamento metila e metileno. E as bandas com intensidade intermediária que aparecem na região de 1300 a 1500 cm^{-1} são originadas das vibrações de deformação angular das ligações C-H.

O principal pico que diferencia os mesmo está em 1750 cm^{-1} , o qual está presente no espectro do diesel e que não foi encontrado no OMS e nem no OMU, e se deve ao grupo carbonila C=O. O que pode apresentar resultados de % de extração diferentes para os mesmos.

5.5.1. Capacidade de remoção dos materiais sintetizados

Realizou-se o experimento com os três tipos de óleos estudados, variando-se os parâmetros conforme apresentado na Figura 15. Durante o experimento foi possível perceber Figura 44 que a R-MNP ainda possuía um inchamento referente a retenção de água. Por esse motivo, as amostras foram deixadas em um dessecador por 24 horas para remover a água e para que fosse possível avaliar apenas o material de interesse. Todos os dados utilizados foram obtidos após as 24 horas no dessecador.

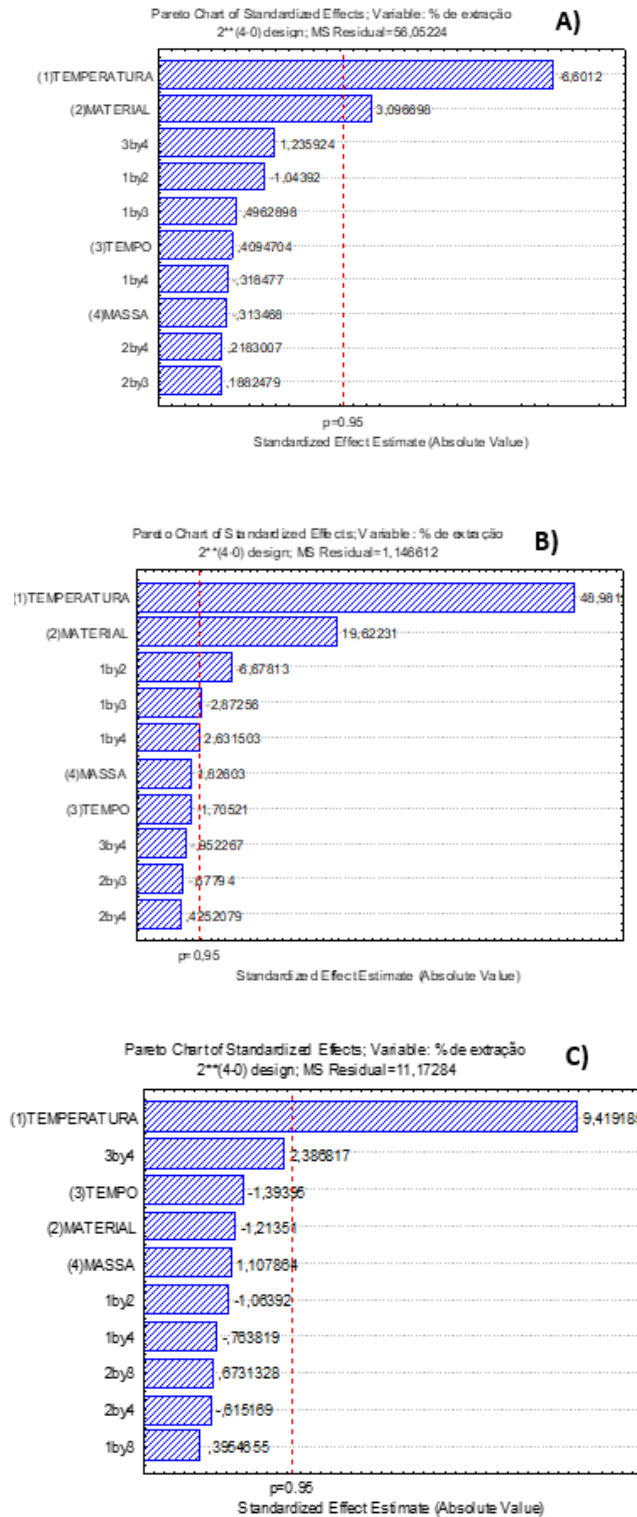
Figura 44: A) MNP após a retirada de óleo diesel. B) R-MNP após a retenção de água.



Fonte: Acervo pessoal.

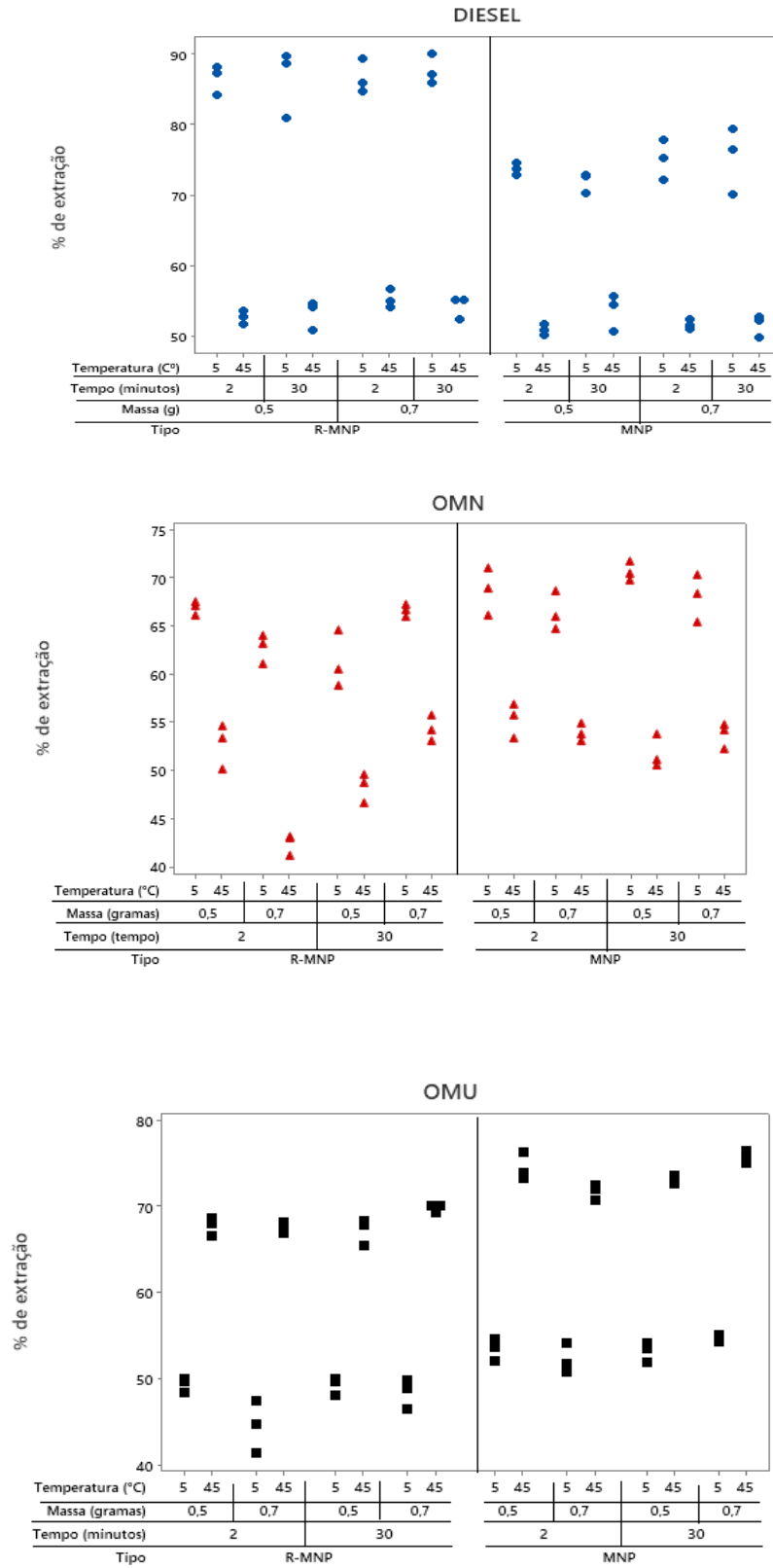
Após os experimentos terem sido realizados conforme o planejamento experimental, foram plotados os gráficos de Pareto (Figura 45) para o óleo diesel, o OMN e OMU. Pelo gráfico de Pareto (95% de confiança), é possível perceber que a temperatura é o parâmetro mais importante no processo de remoção do óleo, tendo este parâmetro relevância para os três materiais analisados. Para o diesel e para o óleo de motor usado o tipo de material usado foi significativo. Assim como, a interação entre o material e a temperatura influenciou para OMU (1 X 2).

Figura 45: Gráfico de Pareto dos três óleos testados A) Diesel; B) OMU; C) OMN, (95% de confiança).



A partir dos dados experimentais, com a obtenção da porcentagem de extração dos D, OMU e OMN obtida em cada experimento foram construídos 3 gráficos Figura 46 para melhor visualização de cada experimento.

Figura 46: Gráfico de todos os experimentos realizados de acordo com o planejamento experimental 24 para os três óleos estudados (Diesel; OMN; OMU).

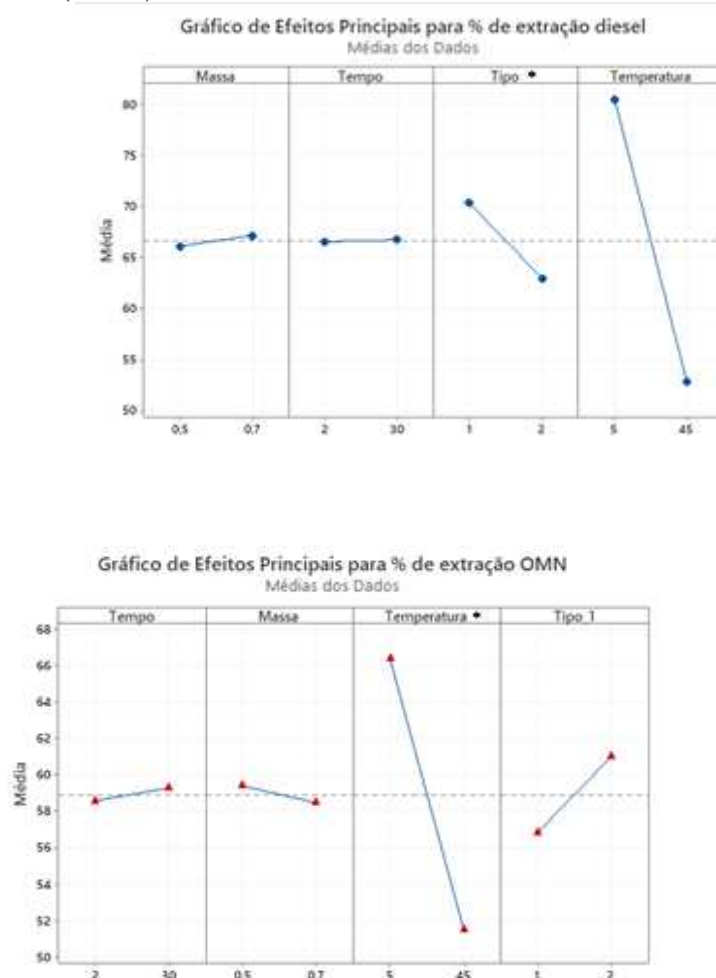


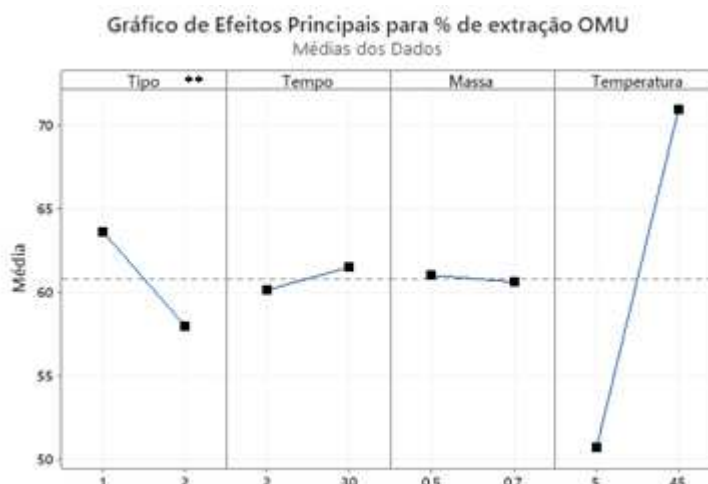
O melhor resultado experimental para cada óleo foi: $89,86 \pm 2,08\%$ para diesel usando 50 mg de R-MNP, 5°C e tempo de contato de 30 min; $70,05 \pm 3,42\%$ para OMN usando 70 mg

de MNP, 5 °C e tempo de contato de 30 min; $72,14 \pm 5,78$ % para OMU usando 50 mg de MNP, 45 °C e tempo de 30 min. Comparando os resultados com outros obtidos e relatados na literatura (DEBS, 2019), constatou-se que para OMN os autores obtiveram com as MNP uma porcentagem de extração de aproximadamente 89,0%, o que difere dos dados obtidos neste trabalho, que foram em torno de 70,0%, embora, as condições experimentais tenham sido similares. Essa diferença pode estar relacionada ao tipo de óleo de motor novo utilizado. Este fato poderia ser explicado se os óleos utilizados nos experimentos tivessem sido caracterizados, o que permitiria então uma possível avaliação e comparação do que levou a tal diferença.

Para compreender um pouco os efeitos de cada parâmetro nos óleos (D, OMU e OMN) na porcentagem de extração, utilizou-se das médias das triplicatas. Podendo ver em qual condição é possível apresentar uma maior extração para cada tipo sendo demonstrado pela Figura 46.

Figura 47: Gráfico dos efeitos principais em relação à média da porcentagem de extração de todos os experimentos realizados para A) óleo diesel (Diesel); B) óleo de motor novo (OMN) e C) óleo de motor usado (OMU).





*Tipo 1 representando R-MNP e tipo 2 representando MNP para os experimentos de Diesel e OMN. ** Tipo 1 representando MNP e tipo 2 representando R-MNP para o experimento OMU.

É notório pelos dados apresentados que temperaturas mais baixas apresentam maiores porcentagens de extração para OMN e o óleo diesel, já temperaturas maiores apresentam maiores porcentagens de extração para OMU. Pode-se também avaliar qual tipo R-MNP ou MNP apresentaram melhores respostas, ou seja, para óleo diesel foi a R-MNP e para os outros dois tipos OMU E OMN foi MNP. Além disso, percebe-se pequena variação em relação ao tempo de extração ou a quantidade extraída, porém, como a diferença entre as mesmas é pequena, resolveu-se avaliar a massa utilizada para melhor entender até onde era possível uma saturação da mesma.

5.6. Capacidade de remoção dos materiais sintetizados

Utilizou-se dos óleos selecionados neste estudo (D, OMU e OMN) para avaliar a capacidade de absorção máxima dos materiais sintetizados avaliando em diferentes temperaturas por ser um parâmetro que influencia essa capacidade e variando as massas para ver se há uma saturação das mesmas.

Primeiramente fixou-se a massa do OMU, OMN e Diesel em 0,5 gramas e variou-se a massa da nanopartícula e da resina impregnada. Nas Figuras 47,48 e 49 são apresentados, respectivamente, o comportamento da R-MNP e da MNP para o óleo diesel, óleo de motor novo e o óleo de motor usado nas temperaturas de 5, 25 e 45 °C.

Figura 48: Comportamento da R-MNP e da MNP na presença de 0,5 g de óleo diesel nas temperaturas de 5, 25 e 45 °C.

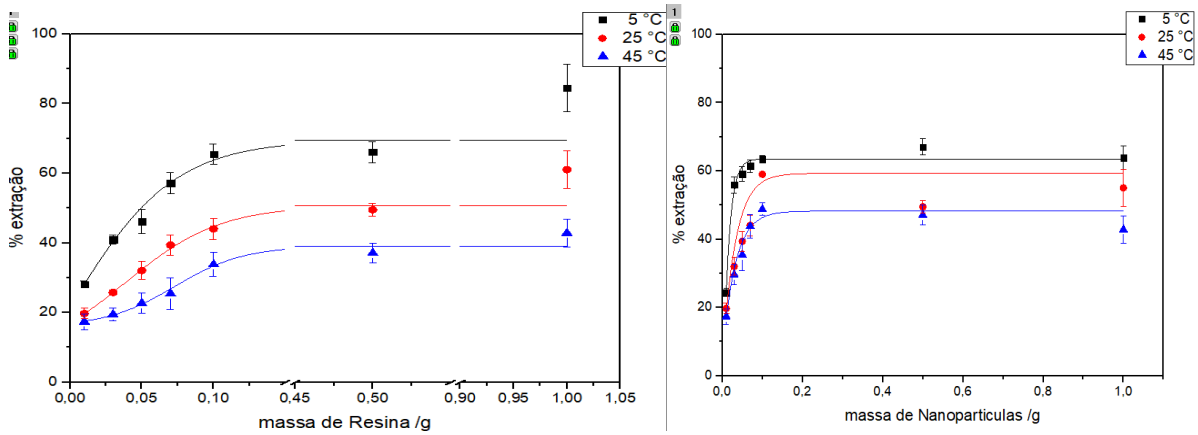


Figura 49: Comportamento da R-MNP e da MNP na presença de 0,5 g de óleo de motor novo nas temperaturas de 5, 25 e 45 °C.

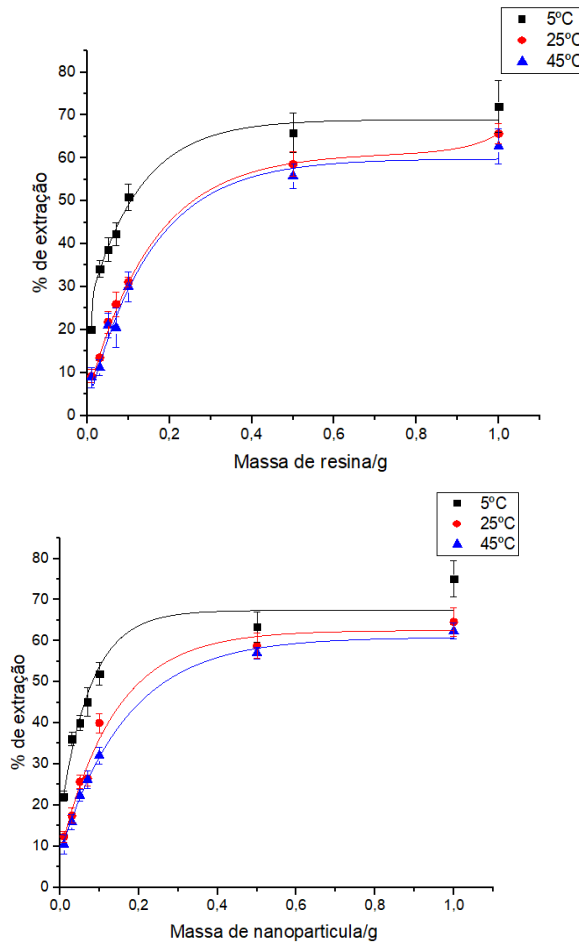
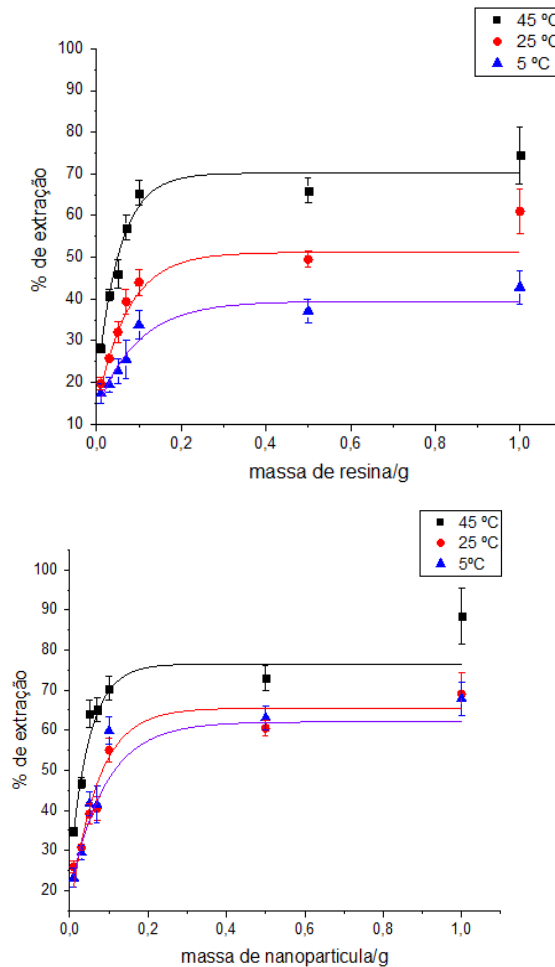


Figura 50: Comportamento da R-MNP e da MNP na presença de 0,5 g de óleo de motor usado nas temperaturas de 5, 25 e 45 °C.



Obteve-se para óleo diesel uma porcentagem de extração superior a 85% para R-MNP a temperatura de 5°C já para MNP obteve-se em torno de 70% de extração também para essa temperatura. Enquanto para OMN as maiores extração ocorreram em temperaturas de 5°C com uma taxa de extração de 75% para R-MNP e 80% para MNP. Já para OMU obteve-se maiores % de extração na temperatura de 45°C com 70% de extração para MNP e 80% para R-MNP. Em todos os casos foi obtido na maior massa utilizada a de 1,0 grama.

Obteve-se como melhor ajuste para o óleo diesel com a massa fixada em 0,5 gramas para a R-MNP :

$$y = A_1 + (A_2 - A_1)/(1 + 10^{((\log x_0 - x) * p)}) \text{ equação 13}$$

Enquanto para o óleo diesel para a nanopartícula a extração seguiu conforme a equação 12. Já para óleo de motor novo para R-MNP o modelo que mais se adequou foi conforme a equação 11, enquanto para a nanopartícula se deu pela equação 12. E para o óleo de motor usado ambas se comportaram da mesma forma seguindo a equação 12.

Tabela 12: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de R-MNP no óleo diesel

Temperatura	A ₁	A ₂	X ₀	p	R ²
5°C	15,96±3,52	39,05±1,63	0,07±0,012	17,98±7,96	0,9769
25°C	6,67±16,73	50,67±2,08	0,038±0,026	13,14±5,88	0,9833
45°C	28,68±134,90	69,54±4,46	0,0016±0,092	11,82±8,14	0,9782

Tabela 13: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de MNP no óleo diesel

Temperatura	y ₁	A ₁	t ₁	R ²
5°C	63,50±0,89	-80,36±10,69	0,013±0,0026	0,9943
25°C	59,28±4,88	-55,59±11,11	0,032±0,019	0,9589
45°C	48,23±2,096	-42,98±5,05	0,032±0,0089	0,9866

Tabela 14: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de R-MNP no óleo de motor novo

Temperatura	y ₁	A ₁	A ₂	t ₁	t ₂	R ²
5°C	68,94 ± 3,07	707,81±1,64E ⁶	-44,85±8,03	0,0022 ± 1,13	0,12± 0,045	0,9910
25°C	59,83 ± 3,72	-1313,05± 1,47E ⁸	-58,17±9,48	0,0017 ± 31,9	0,15± 0,071	0,9743
45°C	61,11 ± 43,82	-57,06±41,18	1,89E ⁻⁵ ±0,137	0,16 ±0,17	-0,080± 46,98	0,9906

Tabela 15: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de MNP no óleo de motor novo

Temperatura	y ₁	A ₁	t ₁	R ²
5°C	67,39±4,18	-50,64±4,52	0,076±0,0015	0,9807
25°C	62,51±3,47	-54,42±3,82	0,1381±0,023	0,9810

45°C	60,85±1,07	-52,74±1,41	0,17±0,0017	0,9962
------	------------	-------------	-------------	---------------

Tabela 16: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de R-MNP no óleo de motor usado

Temperatura	y ₁	A ₁	t ₁	R ²
5°C	39,44±2,19	-25,86±3,13	0,098±0,031	0,9654
25°C	51,16±2,29	-37,47±3,31	0,073±0,015	0,9735
45°C	70,16±3,87	-50,84±4,01	0,054±0,011	0,9760

Tabela 17: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de MNP no óleo de motor usado

Temperatura	y ₁	A ₁	t ₁	R ²
5°C	62,08±3,06	-42,66±4,11	0,090±0,023	0,9678
25°C	65,50±3,49	-51,51±5,51	0,069±0,017	0,9956
45°C	76,51±3,93	-51,52±4,14	0,049±0,011	0,9867

Com as análises obtidas podemos perceber que para óleo diesel os melhores resultados obtidos foram na temperatura de 5°C, sendo que com 0,1 gramas já se obtém resultados satisfatórios de remoção máximas. Para o OMN os melhores resultados aconteceram na temperatura de 5°C, sendo que com 0,5 gramas já se obtém resultados satisfatórios de extração máxima. Enquanto para o OMN os melhores resultados obtidos foram na temperatura de 45°C, sendo que com 0,2 gramas já se obtém resultados satisfatórios de remoção máximas.

Posteriormente fixou-se a massa da nanopartícula e da resina impregnada em 50 mg, e variou-se a massa do OMU, OMN e Diesel podendo avaliar o comportamento das mesmas frente a cada experimento. Os dados obtidos foram representados nas Figuras 50,51,52,53,54, e 55 e nas tabelas 18,19,20,21,22 e 23.

O comportamento da MNP se deu através da equação de Boltzmann para óleo diesel e para OMU, assim como a R-MNP para OMN e o OMU:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \text{ equação 14}$$

Enquanto o comportamento da MNP para OMN se deu através para seguinte equação de Lorentz:

$$y = y_0 + \left(2 * \frac{A}{\Pi}\right) * \left(\frac{w}{4 * (x - x_c)^2 + w^2}\right) \text{ equação 15}$$

Já para a R-MNP no óleo diesel o comportamento da mesma seguiu conforme a equação 12.

Figura 51: Comportamento da MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo diesel está variando.

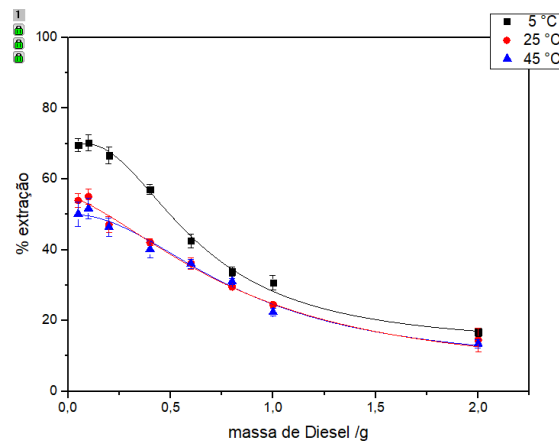


Figura 52: Comportamento da R-MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo diesel está variando.

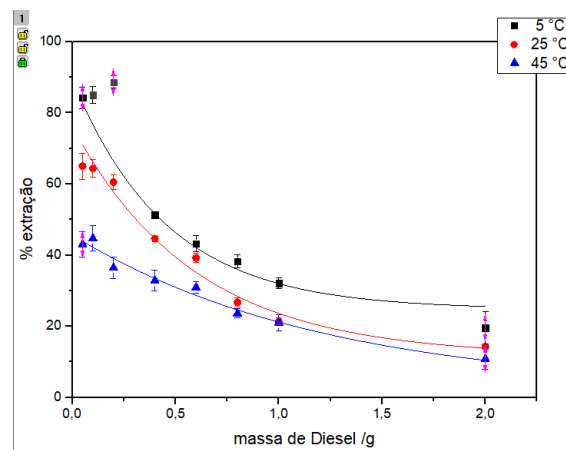


Figura 53: Comportamento da MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo de motor novo está variando

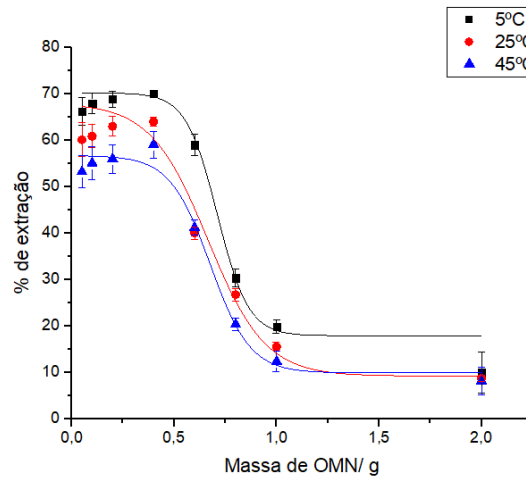


Figura 54: Comportamento da R-MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo de motor novo está variando

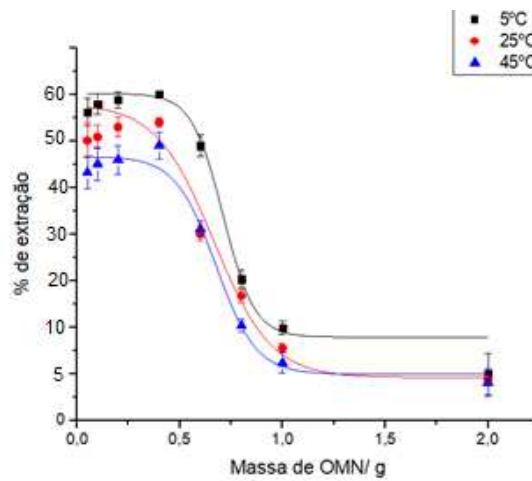


Figura 55: Comportamento da MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo de motor usado está variando

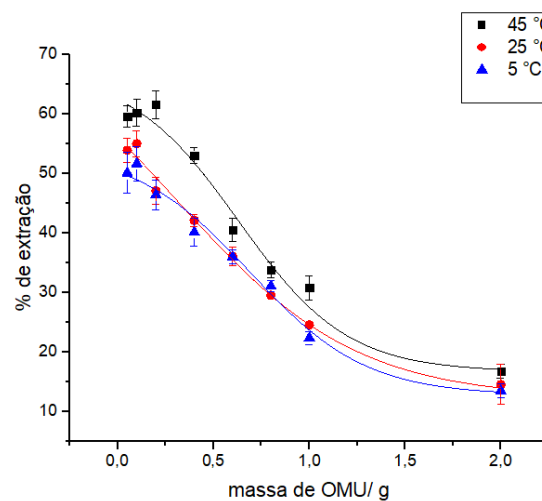


Figura 56: Comportamento da R-MNP em cada temperatura quando apresenta massa fixa e a óleo de motor usado está variando

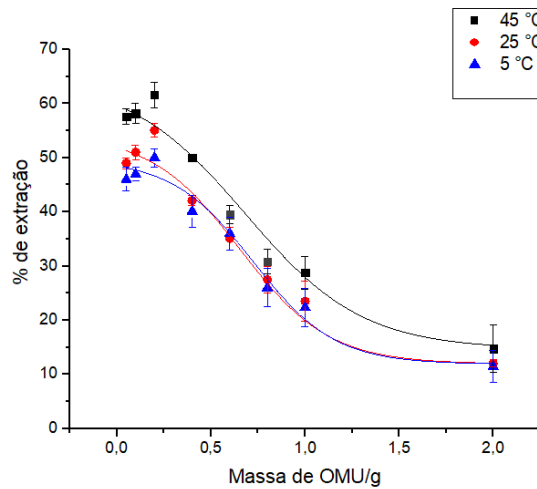


Tabela 18: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para o comportamento da R-MNP com massa fixa e óleo diesel com massa variando.

Temperatura	y_1	A_1	t_1	R^2
5°C	24,77±3,19	64,58±4,032	0,45±0,065	0,9811
25°C	11,61±2,015	64,58±4,12	0,59±0,081	0,9792
45°C	1,93±7,89	43,75±7,14	1,22±0,39	0,9911

Tabela 19: Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para o comportamento da MNP com massa fixa e óleo diesel com massa variando.

Temperatura	A_1	A_2	X_0	dx	R^2
5°C	70,82±1,15	17,85±2,47	0,71 ± 0,022	0,076± 0,016	0,9899
25°C	68,01± 5,69	9,16±2,15	0,66 ± 0,051	0,14± 0,037	0,9739
45°C	56,70±2,05	9,85 ±2,39	0,67 ±0,021	0,097± 0,016	0,9823

Tabela 20:Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para a aumento da massa de R-MNP no óleo de motor novo

Temperatura	A ₁	A ₂	X ₀	dx	R ²
5°C	55,12±2,34	10,03±1,19	0,69 ± 0,034	0,088± 0,009	0,9901
25°C	40,34± 1,44	7,66±1,09	0,58± 0,067	0,12± 0,065	0,9871
45°C	36,781±3,09	6,77 ±2,22	0,45 ±0,012	0,065± 0,023	0,9888

Tabela 21:Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para óleo de motor novo com a massa de MNP fixa.

Temperatura	y ₁	A	w	xc	R ²
5°C	4,28±5,93	160,18±71,31	1,89±0,44	0,21±0,23	0,9992
25°C	12,42±1,54	101,42±11,63	1,12±0,102	0,088±0,035	0,9956
45°C	6,49±4,53	112,77±52,60	1,65±0,52	0,022±0,22	0,9609

Tabela 22:Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para óleo de motor usado com a massa de MNP fixa.

Temperatura	A ₁	A ₂	X ₀	dx	R ²
5°C	54,03±5,93	12,67±1,08	0,69 ± 0,097	0,30 ± 0,081	0,9881
25°C	78,27± 15,92	12,16±3,67	0,31 ± 0,19	0,46± 0,011	0,9938
45°C	67,37±6,79	16,64 ±2,05	0,63 ±0,093	0,28± 0,079	0,9851

Tabela 23:Parâmetros do ajuste do modelo para as diferentes temperaturas em relação a % de extração para óleo de motor usado com a massa de R-MNP fixa.

Temperatura	A ₁	A ₂	X ₀	dx	R ²
5°C	49,72±3,51	11,87±3,95	0,72 ± 0,091	0,21 ± 0,094	0,9806
25°C	54,42± 6,21	11,91±1,89	0,65 ± 0,099	0,23± 0,12	0,9839
45°C	64,76±8,60	14,63 ±9,79	0,68 ±0,15	0,31± 0,17	0,9718

A partir das análises obtidas podemos perceber que para óleo diesel os melhores resultados obtidos foram na temperatura de 5°C, sendo que com 0,1 gramas R-MNP consegue se obter uma remoção de 76% enquanto para MNP com 0,1 gramas consegue se obter uma

remoção de 70%. O mesmo ocorre com OMN os melhores resultados obtidos foram na temperatura de 5°C, sendo que com 0,1 gramas R-MNP consegue se obter uma remoção de 60% já para MNP com 0,1 gramas consegue se obter uma remoção de 71%.

Já para o OMN os melhores resultados obtidos foram na temperatura de 45°C, sendo que com 0,1 gramas R-MNP consegue se obter uma remoção de 64 % já para MNP com 0,1 gramas consegue se obter uma remoção de 67%.

6. Conclusão

A caracterização da resina da paineira mostrou que a mesma pode ser considerada um hidrogel pelas suas características de ser altamente responsivas quando há mudanças nos seus arredores, quando ocorre a mudança de pH e a temperatura. Além disso, pelo infravermelho foi possível comprovar o que estudos anteriores mostravam sobre a presença de monossacarídeos na paineira.

A síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro impregnada com a resina foi simples e rápida levando a um material de boa qualidade e compatível aos relatados na literatura para a magnetita, de acordo com os resultados de análise por infravermelho, raio X.

Ambos os materiais magnéticos foram capazes de remover diferentes tipos de óleos, nomeadamente óleo de motor novo (NMO), óleo de motor usado misto (OMU) e óleo diesel (D) da água com o auxílio de campos magnético para a remoção. Não houve nenhum procedimento mecânico para favorecer a mistura dos materiais magnéticos e óleos, sendo a remoção realizada apenas um processo físico. A temperatura foi o parâmetro mais significativo para determinar as capacidades de remoção. Foi possível remover entre 40 e 89% dependendo do material utilizado e do óleo utilizado para a remoção.

7. Referencial Bibliográfico

AGUILERA, M.V.C.; FONSECA, B.B.F.; FERRIS, T.K.; VIDAL, M.C.R.; CARVALHO, P.V.R. Modelling performance variabilities in oil spill response to improve system resilience. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, vol. 41, p. 18-30, 2016.

AHMAD, S.; AHMAD, M.; MANZOOR, KAISER.; PURWAR, ROLI.; IKRAM, S. A review on latest innovations in natural gums-based hydrogels: Preparations & applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 136, p. 870–890, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>

AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 105–121, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>

AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Barueri, SP: Manole, 2007.

ALAM, M. N.; CHRISTOPHER, L. P. Natural Cellulose-Chitosan Cross-Linked Superabsorbent Hydrogels with Superior Swelling Properties. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 7, p. 8736–8742, 2018.

ALI, A.; ZAFAR, H.; ZIA, H.; UL HAQ, I.; PHULL, A. R.; ALI, J. S.; HUSSAIN, A. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. **Nanotechnology, Science and Applications**, [S. l.], v. 9, p. 49–67, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>

AL-MAJED, A. A; ADEBAYO, A. R; HOSSAIN, M. E. A sustainable approach to controlling oil spills. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 113, p. 213–227, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.034>

ANDRADE, K. C.; DE CARVALHO, C. W.; TAKEITI, C. Y.; DE AZEREDO, H. M.; CORRÊA, J. D. S.; CALDAS, C. M. Goma de cajueiro (*Anacardium occidentale*): Avaliação das modificações químicas e físicas por extrusão termoplástica. **Polímeros**, v. 23, n. 5, p. 667-671, 2013.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, [S. l.], v. 50, n. 11, p. 1340–1346, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.043>

Assembleia Legislativa do Estado do Ceará, Refinaria premium do Ceará: link:<
<https://ww.al.ce.gov.br/paineldecontrole/refinaria/cartilha> > Acessado em: 10 de Janeiro de 2021.

ATLAS, R. M.; HAZEN, T. C. Oil biodegradation and bioremediation: A tale of the two worst spills in U.S. history. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 45, n. 16, p. 6709–6715, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es2013227>

BAJPAI, A. K; SHUKLA, S. K; BHANU, S; KANKANE, S. Responsive polymers in controlled drug delivery. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 11, p. 1088–1118, 2008.

BAO, Z.; XIAN, C.; YUAN, Q.; LIU, G.; WU, J. Natural Polymer-Based Hydrogels with Enhanced Mechanical Performances: Preparation, Structure, and Property. **Advanced Healthcare Materials**, v. 8, n. 17, p. 1–11, 2019.

BRAGA, P. M. S; RODRIGUES, G. J. C; SOBRAL, F. O. S; SALVI, F. O. Análise fitoquímica, toxicidade, potencial antioxidante e atividade antibacteriana da Ceiba speciosa (A.St.-Hil.) Ravenna. **Revista Fitos**, v. 13, n. 1, p. 9, 2019.

BEYER, J.; TRANNUM, H.C.; BAKKE, T.; HODSON, P.V.; COLLIER, T.K. Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 110, p. 28-51, 2016.

BROWN, T.L.; LEMAY JR., H.E.; BURSTEN, B.E.; BURDGE, J.R. Química: a ciência central. **Pearson Prentice Hall**, 2007.

BULLOCK, R. J.; PERKINS, R. A.; AGGARWAL, Srijan. In-situ burning with chemical herders for Arctic oil spill response: Meta-analysis and review. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 675, p. 705–716, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.127>

BUWALDA, S. J.; BOERE, K. W. M.; DIJKSTRA, P.J.; FEIJEN, J.; VERMONDEN, T.; HENNINK, W. E. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to smart materials. **Journal of Controlled Release**, [S. l.], v. 190, p. 254–273, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.03.052>

CARMODY, O.; FROST, R; XI, Y; KOKOT, S; Adsorption of hydrocarbons on organo- clays — implications for oil spill remediation. **J. Colloid Interface Sci.** 30, 17–24. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.032>.

CARVALHO, P.E.R. Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira. Brasília: **EMBRAPA-CNPQ/SPI**, 1994.

CASTRO, A.; IGLESIAS, G.; CARBALLO, R.; FRAGUELA, J. A. Floating boom performance under waves and currents. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 174, n. 1–3, p. 226–235, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.040>

CHEN, M.; JIANG, W.; WANG, F.; SHEN, P.; MA, P.; GU, J.; MAO, J.; LI, F. Synthesis of highly hydrophobic floating magnetic polymer nanocomposites for the removal of oils from water surface. **Applied Surface Science**, vol. 286, p. 249–256, 2013.

CHENG, B.; PEI, B.; WANG, Z.; HU, Q. Advances in chitosan-based superabsorbent hydrogels. **RSC Advances**, [S. l.], v. 7, n. 67, p. 42036–42046, 2017. Disponível em <https://doi.org/10.1039/c7ra07104c>

CIRER-COSTA, J.C. Tourism and its hypersensitivity to oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 91, p. 65–72, 2015.

DAVE, D.; GHALY, A. E. Remediation technologies for marine oil spills: A critical review and comparative analysis. **American Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 7, n. 5, p. 424–440, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.3844/ajessp.2011.424.440>

DEBS, K. **Síntese, caracterização e aplicação de biosorvente híbrido nanomodificado (BNM) a partir de resíduo de levedura da indústria sucroalcooleira impregnado com nanopartículas ferromagnéticas (Fe₃O₄)** - Universidade Federal De São Paulo- Instituto de Ciências Ambientais Químicas e Farmacêuticas. Dissertação de mestrado, 2017.

DEBS, K. B.; CARDONA, D. S.; DA SILVA, H. D. T.; NASSAR, N. N.; CARRILHO, E. N. V. M.; HADDAD, S. P.; LABUTO, G. Oil spill cleanup employing magnetite nanoparticles and yeast-based magnetic bionanocomposite. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 230, n. May 2018, p. 405–412, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.094>

DI FABIO, J. L.; DUTTON, G. G. S.; MOYNA, P. The structure of *Chorisia speciosa* gum. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 99, n. 1, p. 41–50, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)80973-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)80973-8)

DRAGAN, E. S.; APOPEI, D. F. Synthesis and swelling behavior of pH-sensitive semi-interpenetrating polymer network composite hydrogels based on native and modified potatoes starch as potential sorbent for cationic dyes. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 178, p.

252–263, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.066>

DU, H.; SHI, S.; LIU, W.; TENG, H.; PIAO, M. Processing and modification of hydrogel and its application in emerging contaminant adsorption and in catalyst immobilization: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 27, n. 12, p. 12967–12994, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08096-6>

EL-SIKAILY, A.; KHALED, A.; EL NEMR, A.; SAID, T. O.; ABD-ALLA, A. M. A. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Aliphatics in the Coral Reef Skeleton of the Egyptian Red Sea Coast. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [S. l.], v. 71, n. 6, p. 1252–1259, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-003-8736-x>

EMBRAPA. **Portfólio de arvores da Embrapa**. Disponível em: < https://www.embrapa.br/documents/1355054/26025431/SITE+ARVORES_FICHA_17_Ceib_a+speciosa.pdf/c45425e9-0ac6-a5a2-40ac-d489f087ad97>. Acesso em: 08 de dez. de 2020.

FLEET, M. E. The structure of magnetite: defect structure II. **Acta Crystallographica**, v. B38, n. Part 6, p. 1711–1723, 1982.

FERREIRA, A. T. B; FILHO, M. T. Caracterização dos anéis de crescimento de árvores de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* Barr. et Golf. por densitometria de raios X. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, [S. l.], n. 83, p. 287–298, 2009.

FINLAYSON, K.; STEVENS, T.; ARTHUR, J.M.; RISSIK, D. Recovery of a subtropical rocky shore is not yet complete, four years after a moderate sized oil spill. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 93, p. 27-36, 2015.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. Dossiê das gomas. **Revista-fi.com**, n, 17, p. 26-46, 2011.

GALEMBECK, F. Inovação para a sustentabilidade. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p.1600-1604, 2013

GRAHAM, Larissa J. *et al.* Chemical Dispersants and Their. **Oil spill science sea grant programs of the Gulf of Mexico**, 2010.

HAAPKYLAE, J; RAMADE, F; SALVAT, B. Oil pollution on coral reefs: A review of the state of knowledge and management needs. **Vie et Milieu** 57, 95-111

HAN, X.; XU, H.; CHE, L.; SHA, D.; HUANG, C.; MENG, T.; SONGG, D. Application of Inorganic Nanocomposite Hydrogels in Bone Tissue Engineering. **iScience**, [S. l.], v. 23, n. 12,

p. 101845, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101845>

HOLLER, F.J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. Princípios de análise instrumental. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ITOPF. **Oil Tanker Spill Statistics**. International Tanker Owners Pollution Federation (2018)
JAGGI, A.; SNOWDON, R. W., STOPFORD, A.; RADOVIC, J. R.; OLDENBURG, T. B. P.;
LARTER, S. R. Experimental simulation of crude oil-water partitioning behavior of BTEX
compounds during a deep submarine oil spill. **Organic Geochemistry**, [S. l.], v. 108, p. 1–8,
2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.03.006>

JAIN, M.; MATSUMURA, K. Thixotropic injectable hydrogel using a polyampholyte and
nanosilicate prepared directly after cryopreservation. **Materials Science and Engineering C**,
[S. l.], v. 69, p. 1273–1281, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.030>

JORDAN, K.; CAZACU, A.; MANAI, G.; CEBALLOS, S. F.; MURPHY, S.; SHVETSS, I.
V. Scanning tunneling spectroscopy study of the electronic structure of Fe₃O₄ surfaces.
Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v. 74, n. 8, p. 1–6, 2006.

KALINOSKI, R. M.; SHI, J. Hydrogels derived from lignocellulosic compounds: Evaluation
of the compositional, structural, mechanical and antimicrobial properties. **Industrial Crops
and Products**, [S. l.], v. 128, n. May 2018, p. 323–330, 2019. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.002>

KHARISOV, B.I.; DIAS, H.V.R.; KHARISSOVA, O.V. Nanotechnology-based remediation
of petroleum impurities from water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 122,
p. 705-718, 2014.

KRONKA, F. J. N.; BERTOLANI, F.; PONCE, R. H. Resinagem. A cultura do Pinus no Brasil.
São Paulo: **Sociedade Brasileira de Silvicultura**, 2005. p. 70–81.

KUDR, J.; HADDAD, Y.; RICHTERA, L.; HEGER, Z.; CERNAK, M.; ADAM, V.; ZITKA,
O. Magnetic nanoparticles: From design and synthesis to real world applications.
Nanomaterials, [S. l.], v. 7, n. 9, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano7090243>

LEHR, W.E. Containment and recovery devices for oil spill cleanup operations. **J. Petrol.
Technol.** 26. 1974

LESSARD, R. R.; DEMARCO, G. The significance of oil spill dispersants. *Spill Science and
Technology Bulletin*, v. 6, n. 1, p. 59–68, 2000.

LI, X.; XU, G.; LIU, Y.; HE, T. Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles: Synthesis and Application in Water Treatment. **Nanoscience & Nanotechnology-Asia**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 14–24, 2011 b. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/2210681211101010014>

LIAO, J. J.; LATIF, N. H. A.; TRACHE, D.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 162, p. 985–1024, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>

LIU, H.; ZHANG, Y.; YAO, J. Preparation and properties of an eco-friendly superabsorbent based on flax yarn waste for sanitary napkin applications. **Fibers and Polymers**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 145–152, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12221-014-0145-8>

LIU, J.; CHEN, H.; SHI, X.; NAWRA, S.; WERNER, J. G.; HUANG, G.; YE, H.; WEITZ, D. A.; SOLOVEV, A. A.; MEI, Y. Hydrogel microcapsules with photocatalytic nanoparticles for removal of organic pollutants. **Environmental Science: Nano**, [S. l.], v. 7, n. 2, p. 656–664, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9en01108k>

LOPES, G. L. Ceiba speciosa (A. St.-Hil.) Ravenna Paineira, árvore-de-paina. **Laboratório de Manejo Florestal, UNICENTRO (2012)**. Disponível em: <<https://sites.unicentro.br/wp/manejoflorestal/8851-2/>>. Acesso em: 08 de dez. de 2020.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa, SP – Editora Plantarum, 2ªed., 1998, 352p.

MAHAJAN, Y.R. Nanotechnology based solutions for oil spills, **Nanotechnol. Insights** 2 (2011) 1–19.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBROSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHY, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, vol. 18, n. 2, p.92-99, 2008.

MAZZETTO, S. E. ; LOMONACO, D.; MELE, G. Cashew nut oil: Opportunities and challenges in the context of sustainable industrial development. **Química Nova**, [S. l.], v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000300017>

MENG, Y.; LU, J.; CHENG, Y.; LI, Q.; WANG, H. Lignin-based hydrogels: A review of preparation, properties, and application. **International Journal of Biological**

Macromolecules, v. 135, p. 1006–1019, 2019.

MICHEL, J; FINGAS, M. **Oil spills: causes, consequences, prevention, and countermeasures**. *Fossil Fuels: Current Status and Future Directions* (2016), pp. 159-201

MOGHADDAM, M. P; ABDI, H.; JAVIDI, M. H. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. **Iran Polymer and Petrochemical Institute**, [S. l.], v. 7, n. 6, p. 41–48, 2008.

MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to estimate more accurately Nano-Crystallite size using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, vol. 2, p. 154-160, 2012.

MORALES, A.; LABIDI, J.; GULLON, P.; ASTRAY, G. Synthesis of advanced bio-based green materials from renewable biopolymers. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [S. l.], p. 100436, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100436>

NAKAJIMA, H.; YAMAMOTO, K.; AGARWALA, S.; TERAJ, K.; FUKUI, H.; FUKUHARA, S.; ANDO, K.; MIYAZAKI, T.; YOKOTA, Y.; SCHMELZER, E.; BELTING, H.; AFFOLTER, M.; LECAUDEY, V.; MOCHIZUKI, N. Flow-Dependent Endothelial YAP Regulation Contributes to Vessel Maintenance. **Developmental Cell**, [S. l.], v. 40, n. 6, p. 523-536.e6, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.devcel.2017.02.019>

NRC- National Research Council of the National Academies- **Oil in the Sea III**. The National Academies Press, Washington, DC (2003)

NOVOTNY, Z.; MALUKALURI, N.; EDES, Z.; SCHMID, M.; PENTACHEVA, R.; DIEBOLD, U.; PARKINSON, G. S. Probing the surface phase diagram of Fe₃O₄(001) towards the Fe-rich limit: Evidence for progressive reduction of the surface. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 87, n. 19, p. 1–8, 2013.

OLIVEIRA, A. F. **Equilíbrio em soluções aquosas orientados à aplicação: sistemas ácido-vaso de Bronsted e outros equilíbrios**. 1ª edição . Editora átomo. 2009.

OLIVEIRA, L. M. T. M.; SALEEM, J.; BAZARGAN, A.; DUARTE, J. L. S.; MCKAY, G.; MEILI, L. Sorption as a rapidly response for oil spill accidents: A material and mechanistic approach. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 407, n. October 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124842>

PADIL, V. V. T; WACTAWEK, S; CERNIK, M; VARMA, R. S. CTree gum-based renewable

materials: Sustainable applications in nanotechnology, biomedical and environmental fields. *Biotechnology Advances*, v. 36, n. 7, p. 1984–2016, 2018.

PAGNUCCO, R.; PHILLIPS, M. L. Comparative effectiveness of natural by-products and synthetic sorbents in oil spill booms. *Journal of Environmental Management*, [S. l.], v. 225, n. July, p. 10–16, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.094>

PANNEERSELVAM, P.; MORAD, N.; TAN, K. Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, p. 160-168, 2011.

PENG, F; GUAN, Y; ZHANG, B; BIAN, J; REN, J; YAO, C; SUN, R. Synthesis and properties of hemicelluloses-based semi-IPN hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 65, p. 564–572, 2014.

PEREIRA, A. G. B.; RODRIGUES, F. H. A.; PAULINO, A. T.; MARTINS, A. F.; FAJARDO, A. R. Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye-contaminated water and wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, [S. l.], v. 284, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124703>

PHILIPS, G.O; WILLIAMS, P. A. Exsudados de árvore gomas: aditivos e ingredientes alimentares naturais e versáteis. *Food Ingredients Analysis of International*, 23, 26-28, 2001.

PIMENTA, A. M. L; **Resina vegetal como estratégia de cultivo sob déficit hídrico**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Montes Claros - Janaúba, 2020.

PINEDO, J.; IBÁÑEZ, R.; LIJZEN, J.P.A.; IRABIEN, Á. Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances. *Journal of Environmental Management*, vol. 130, p. 72-79, 2013.

PINTO, J; ATHANASSIOU, A; FRAGOULI, D. Surface modification of polymeric foams for oil spills remediation. *Journal of Environmental Management*, [S. l.], v. 206, p. 872–889, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.060>

PINTOR, A.M.A.; VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, vol. 297, p. 229-255, 2016.

POURJAVADI, A.; HARZANDI, A. M.; HOSSEINZADEH, H. Modified carrageenan 3. Synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization

of acrylic acid onto kappa-carrageenan in air. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 40, n. 7, p. 1363–1370, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.02.016>

QIAO L. P.; QIAO, Y.; ZHAO, L.; YAO, D.; SUN, H.; HOU, Y.; LI, S.; LI, Q. 2015. Electrospun PS/ PAN fibers with improved mechanical property for removal of oil from water. **Mar. Pollut. Bull.** 93, 75–80. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.02.012>

QUEIROZ, R. S. Pesquisa e Criação: desenvolvimento de coleção de fios artesanais de fibras de paina. **Journal of Chemical Information and Modeling**, n. 9, p. 100, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

RAHNAMA, B.; DARBAN, A.; MILANI, S. Magnetic Nano-Biosorption of Heavy Metal from Aqueous Solutions using Sugarcane Bagasse. **Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering**, vol. 38, p.137-146, 2013.

RAJ, K.G.; JOY, P.A. Coconut shell based activated carbon-iron oxide magnetic nanocomposite for fast and efficient removal of oil spills. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 3, p. 2068-2075, 2015.

RAJU, T. S; GOWDA, D. C ; ANJANEYALU, Y. V. Structure of water-soluble acidic polysaccharides isolated from the bark of *Ceiba pentandra* var. *indica*. *Carbohydrate Research*, v. 191, n. 2, p. 321–332, 1989.

RENARD, D. Acacia senegal gum: Continuum of molecular species differing by their protein to sugar ratio, molecular weight, and charges. **Biomacromolecules**, [S. l.], v. 7, n. 9, p. 2637–2649, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/bm060145j>

RAJ, K. G.; JOY, P. A. Coconut shell based activated carbon-iron oxide magnetic nanocomposite for fast and efficient removal of oil spills. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 2068–2075, 2015.

ROSSELLI, S.; TUNDIS, R.; BRUNO, M.; LEPORINI, M.; FALCO, T.; ANDELA, R. G.; BADALAMENTI, N.; LOIZZO, M. R. *Ceiba speciosa* (A. St.-Hil.) seeds oil: Fatty acids profiling by GC-MS and NMR and bioactivity. **Molecules**, [S. l.], v. 25, n. 5, p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules25051037>

SABER, O.; MOHAMED, N.H.; ARAFAT, S.A. Conversion of iron oxide nanosheets to advanced magnetic nanocomposites for oil spill removal. **RSC Advances**, vol. 5, p. 72863-72871, 2015.

SABER, O; MOHAMED, N. H; AL JAAFARI, A. Synthesis of Magnetic Nanoparticles and Nanosheets for Oil Spill Removal. **Nanoscience & Nanotechnology-Asia**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 32–43, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/2210681205666150601215445>

SANDFORD, P.A; BAIRD, J. Industrial utilisation of polysaccharides. In: Aspinall, G.O. (ed). **The Polysaccharides**, v. 2, Academic Press, pp. 412-485, 1983.

SHAN, J.; WANG, L.; YU, H.; JI, J.; AMER, W.A.; CHEN, Y.; JING, G.; KHALID, H.; AKRAM, M.; ABBASI, N.M. Recent progress in Fe₃O₄ based magnetic nanoparticles: from synthesis to application. **Materials Science and Technology**, vol. 32, p. 602-614, 2016.

SHARMA, S.; TIWARI, S. A review on biomacromolecular hydrogel classification and its applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 737–747, 2020.

SINGH, H.; BHARDWAJ, N.; ARYA, S. K.; KHATRI, M. Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic nanomaterials. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [S. l.], v. 14, n. November 2019, p. 100305, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100305>

SOPPIMATH, K. S.; AMINABHAVI, T. M.; DAVE, A. M.; KUMBAR, S. G.; RUDZINSKI, W. E. Stimulus-responsive “smart” hydrogels as novel drug delivery systems. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, [S. l.], v. 28, n. 8, p. 957–974, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/DDC-120006428>

SOUZA, V. C; LORENZI, H. **Botânica Sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira, baseado em APGII**. Instituto Plantarum, Nova Odessa, SP, 2005, 640p.

SPERLING, L. H. Introduction to Physical Polymer Science, J. Wiley, Pennsylvania, Bethlehem, 2006.

STANICKI, D.; ELST, L.V.; MULLER, R.N.; LAURENT, S. Synthesis and processing of magnetic nanoparticles. **Current Opinion in Chemical Engineering**, vol. 8, p. 7-14, 2015.

THOMPSON, N.E.; EMMANUEL, G.C.; GEORGE, N.I.; ADAMU, I.K. Modelling of the kinetic and equilibrium sorption behavior of crude oil on HDTMAB modified Nigerian nanoclays. **International Journal of Scientific & Technology Research**, vol. 4, p. 106-114, 2015.

TWARDOWSKI, T. E. Introduction to nanocomposite materials: Properties, processing, characterization. **DEStech Publications**, 2007.

VIEIRA, D. **Obtenção e caracterização de nanocelulose a partir de fibras de *Chorisia speciosa* St. Hil.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual Paulista – Guaratinguetá, 2015.

XUE, W.; HAMLEY, I. W.; HUGLIN, M. B. Rapid swelling and deswelling of thermoreversible hydrophobically modified poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels prepared by freezing polymerisation. **Polymer**, v. 43, n. 19, p. 5181–5186, 2002.

YANG, Y. C.; ZHANG, M.; LI, Y.; FAN, Y. L.; GENG, Y. Q. Improving the quality of polymer-coated urea with recycled plastic, proper additives, and large tablets. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 45, p. 11229–11237, 2012.

YOFFE, S.; LESHUK, T.; EVERETT, P.; GU, F. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): synthesis and surface modification techniques for use with MRI and other biomedical applications. **Current Pharmaceutical Design**, vol. 19, p. 493-509, 2013

YUNUS, I. S.; HARWIN. KURNIAWAN, A. ADITYWARMAN, D. INDARTO, A. Nanotechnologies in water and air pollution treatment. **Environmental Technology Reviews**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 136–148, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/21622515.2012.733966>

ZDANOWICZ, M; SPYCHAJ, T; LENDZION-BIELUŃ, Z. Crosslinked carboxymethyl starch: One step synthesis and sorption characteristics. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 71, p. 87–93, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.043>

ZHANG, J; HUANG, Q; DU, J. Recent advances in magnetic hydrogels. **Polymer International**, [S. l.], v. 65, n. 12, p. 1365–1372, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pi.5170>

ZHAO, L.; LI, X.; SHAO, J.; MA, S., MA, X.; FAN, D.; ZHU, D.; LIU, Y. A novel smart injectable hydrogel prepared by microbial transglutaminase and human-like collagen: Its characterization and biocompatibility. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 68, p. 317–326, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.05.108>

ZHAO, W.; HUANG, X.; WANG, Y.; SUN, S.; ZHAO, C. A recyclable and regenerable magnetic chitosan absorbent for dye uptake. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 150, p. 201–208, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.037>

ZHU, L.; HUANG, X.; WANG, L.; SUN.; ZHAO, C.; A simple method to synthesize modified Fe_3O_4 for the removal of organic pollutants on water surface. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 258, n. 17, p. 6326–6330, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.03>