

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - CAMPUS CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

REMOÇÃO DE BIODIESEL COM ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO

KENIA GABRIELA DOS SANTOS

CASCAVEL - PARANÁ – BRASIL
MARÇO – 2020

KENIA GABRIELA DOS SANTOS

ADSORÇÃO DE BIODIESEL COM ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO

Tese apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Agrícola, para obtenção do título de Doutor, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares.

CASCADEL – PARANÁ – BRASIL
MARÇO – 2020

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Dos Santos, Kenia Gabriela

Remoção de biodiesel com óxido de ferro magnético / Kenia Gabriela Dos Santos; orientador(a), Maria Herminia Ferreira Tavares, 2020.

108 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, 2020.

1. Água. 2. Contaminação. 3. Derramamento. I. Tavares, Maria Herminia Ferreira. II. Título.

KENIA GABRIELA DOS SANTOS

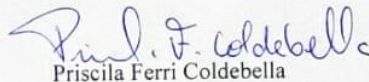
Remoção de biodiesel por óxido de ferro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Maria Hermínia Ferreira Tavares

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Priscila Ferri Coldebella

Centro Universitário Dinâmica das Cataratas (UDC)



Gilberto da Cunha Gonçalves

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)



Reinaldo Aparecido Baricatti

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Simone Damasceno Gomes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 16 de março de 2020.

BIOGRAFIA RESUMIDA

Kenia Gabriela dos Santos, nascida em 3 de março de 1992 é natural do município de Toledo - PR. Técnica em Meio Ambiente pela Universidade Federal do Paraná – UFPR, Setor Palotina (2011); Graduada em Tecnologia em Biocombustíveis pela UFPR, Setor Palotina (2014); Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura, com bolsa CAPES e Fundação Araucária, pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Campus Cascavel (2015); Doutorando, com bolsa CAPES, pelo Programa de Pós-Graduação de Engenharia Agrícola, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE (2016-2020), área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Dedico aos meus pais e ao Eduardo De Rossi.

AGRADECIMENTOS

A Deus

A minha orientadora Profa. Dra. Maria Hermínia Ferreira Tavares;

Ao Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, pelo apoio, orientação, confiança, incentivo e todo auxílio para a realização deste trabalho.

À minha família, pelo apoio incondicional;

À UNIOESTE, *campus* de Toledo pela disponibilização dos laboratórios para a realização do estudo de adsorção e análises;

Ao PGEAGRI, pela oportunidade de cursar uma pós-graduação;

À CAPES, pela concessão de bolsa de estudos;

À UFPR, pelas análises de caracterização dos adsorventes;

Aos professores Douglas Cardoso Dragunski e Jean Colombari Neto, pela disponibilização do carvão de folha de mandioca sintetizado por eles;

A todos que, de maneira direta ou indireta, colaboraram para que esse trabalho fosse realizado.

ADSORÇÃO DE BIODIESEL COM ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO

RESUMO

Nanopartículas magnéticas são utilizadas para o tratamento de águas e como destaque tem-se o óxido de ferro magnético. Assim, o primeiro experimento, em escala laboratorial, foi conduzido com a finalidade de estudar o comportamento do adsorvente óxido de ferro (Fe_3O_4) com adsorvatos diesel com 8% de biodiesel (B8) e biodiesel puro (B100). A capacidade de adsorção foi analisada por técnicas como Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA). Com esse estudo, concluiu-se que o óxido de ferro tem uma maior tendência de adsorver o biodiesel. Com isso, realizou-se o segundo trabalho, empregando óxido de ferro magnético com carvão de folha de mandioca (CFM) para adsorver biodiesel em água. Utilizou-se o Delineamento Composto Central Rotacional fatorial 2^2 , com 3 pontos centrais e 4 axiais. A utilização do meio aquoso teve como objetivo simular o derramamento de biodiesel em água. O pH da mistura água/biodiesel foi alterado com concentrações de ácido clorídrico e com diferentes concentrações de CFM incorporadas ao óxido de ferro. Foi possível identificar que a melhor condição para a adsorção de biodiesel ocorria com a maior proporção de óxido de ferro, fato verificado pelas análises termogravimétricas, fluorescência e turbidez. Dessa forma, o adsorvente magnético do presente trabalho mostrou-se válido para a remoção de biodiesel em água.

Palavras-chave: água, contaminação, derramamento.

BIODIESEL ADSORPTION WITH MAGNETIC IRON OXIDE

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles are used for water treatment and the highlight is the magnetic iron oxide. Thus, the first experiment, on a laboratory scale, was conducted with the purpose of studying the behavior of the iron oxide adsorbent (Fe_3O_4) with diesel adsorbates with 8% biodiesel (B8) and pure biodiesel (B100). The adsorption capacity was analyzed using techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). With this study, it is concluded that iron oxide has a greater tendency to adsorb biodiesel. With that, the second research was carried out, using magnetic iron oxide with cassava leaf charcoal (CFM) to adsorb biodiesel in water. The factorial 2^2 Central Rotational Composite Design was employed, with 3 central and 4 axial points. An aqueous medium was utilized, intending to simulate the spillage of biodiesel in water. The pH of the water/biodiesel mixture was changed with concentrations of hydrochloric acid, and with different concentrations of CFM incorporated into the iron oxide. It was possible to identify that the best condition for the adsorption of biodiesel was when there was a higher proportion of iron oxide, verified by thermogravimetric, fluorescence, and turbidity analyzes. Thus, the magnetic adsorbent of the present work proved to be valid for the removal of biodiesel in water.

Keywords: contamination, spill, water.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E DE ABREVIATURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral	2
1.2 Objetivos Específicos	2
1.3 Organização do trabalho	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Biodiesel.....	4
2.2 Diesel	6
2.3 Características do biodiesel e do diesel.....	7
2.4 Contaminação de águas com óleos e combustíveis	9
2.5 Comportamento do óleo quando em contato com a água.....	12
2.6 Tratamento de água contaminada por óleo ou combustíveis.....	13
2.7 Adsorção	15
2.7.1 Área superficial específica.....	16
2.7.2 Propriedades do adsorvente.....	16
2.7.3 Polaridade do adsorvato.....	16
2.7.4 Temperatura.....	17
2.7.5 pH	17
2.7.6 Adsorventes nanoestruturados.....	18
2.7.7 Nanomateriais magnéticos e a magnetita.....	18
2.7.8 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro.....	22
2.7.9 Combinação do óxido de ferro com outros compostos	24
2.7.10 Carvão ativado	26
2.7.11 Óxido de ferro como adsorvente para a remoção de óleo	28
REFERÊNCIAS	29
ARTIGO 1 – INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO COM DIESEL E BIODIESEL	40
1 INTRODUÇÃO	41

2	MATERIAL E MÉTODOS.....	43
2.1	Materiais usados	43
2.2	Caracterização do óxido de ferro.....	43
2.2.1	Fisissorção de nitrogênio.....	43
2.2.2	Difração de raios X (DRX)	44
2.2.3	Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	44
2.3	Caracterização do diesel e biodiesel	44
2.4	Estudo da adsorção de B8 e B100 pelo óxido de ferro	45
2.4.1	Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	46
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1	Caracterização dos materiais nanoestruturados.....	47
3.1.1	Fisissorção de nitrogênio.....	47
3.2	DRX	48
3.3	DLS.....	49
3.4	Caracterização do diesel e do biodiesel	50
3.5	Estudo do comportamento do B8 e B100 em relação ao óxido de ferro	51
3.5.1	FTIR	51
3.5.2	TGA.....	53
	CONCLUSÕES	59
	REFERÊNCIAS	60
	ARTIGO 2 – ESTUDO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE BIODIESEL EM EMULSÃO ÁGUA/BIODIESEL COM compósito de ÓXIDO DE FERRO E CARVÃO ativo.....	64
1	INTRODUÇÃO	65
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	67
2.1	Biodiesel.....	67
2.2	Índice de acidez	67
2.2.1	Viscosidade	68
2.3	Carvão ativado de folhas de mandioca.....	68
2.4	Síntese do óxido de ferro.....	68
2.5	Caracterização dos adsorventes	69
2.5.1	Tamanho de partícula.....	69
2.5.2	Fisissorção de nitrogênio.....	70
2.5.3	Difração de raios X.....	70
2.5.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	70

2.6	Estudo da adsorção e delineamento experimental	70
2.6.1	Análise termogravimétrica dos adsorventes após o procedimento de adsorção	72
2.6.2	Análise da turbidez antes e após o procedimento de adsorção	72
2.6.3	Análise de fluorescência da água saturada com biodiesel após o procedimento de adsorção	72
2.6.4	Análise estatística da adsorção	72
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
3.1	Caracterização do biodiesel	74
3.2	Caracterização dos adsorventes	74
3.2.1	Tamanho das partículas	75
3.2.2	Fisissorção de nitrogênio.....	76
3.2.3	DRX	76
3.2.4	TGA.....	77
3.3	Adsorção	78
3.3.1	Determinação da perda de massa de biodiesel após o processo de adsorção.....	79
3.3.2	Fluorescência da mistura água/biodiesel após o processo de adsorção.....	82
3.3.3	Turbidez da mistura água/biodiesel após o processo de adsorção.....	85
4	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS	88
	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	91

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1	Distribuição de ácidos graxos nos diferentes tipos de biodiesel.....	8
Tabela 2	Propriedades do biodiesel e do diesel	8
Tabela 3	Acidentes envolvendo derramamento de combustíveis e óleo no Brasil	10
Tabela 4	Principais métodos utilizados para a remoção de óleo em água.....	14
Tabela 5	Capacidade de adsorção na remoção de metais pesados, corantes e compostos orgânicos.....	17
Tabela 6	Propriedades da hematita, magnetita e maghemita	20
Tabela 7	Comparação dos principais métodos para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro	24

ARTIGO 1

Tabela 1	Área superficial, volume e tamanho dos poros do adsorvente (Fe_3O_4)	47
Tabela 2	Resultados da caracterização dos adsorvatos.....	50
Tabela 3	Principais ésteres presentes no biodiesel de soja.....	55

ARTIGO 2

Tabela 1	Percentual de carvão adicionado à síntese do óxido de ferro	69
Tabela 2	Planejamento do estudo de adsorção com óxido de ferro e CFM.....	71
Tabela 3	Tamanhos médios das partículas dos adsorventes	76
Tabela 4	Área superficial, volume e tamanho dos poros do adsorvente (Fe_3O_4)	76

Tabela 5	Perda de massa considerando a diferença entre TGA dos adsorventes com TGA dos adsorventes com biodiesel (0 °C a 570 °C).....	80
Tabela 6	Resumo da ANOVA para a perda de massa do biodiesel na análise de TGA....	81
Tabela 7	Resumo da ANOVA para redução da absorvância.....	84
Tabela 8	Resumo da ANOVA para a redução da turbidez.....	86

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1	Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.	4
Figura 2	Produção de biodiesel (B100) no Brasil (2009 - 2018).	6
Figura 3	Matérias-primas utilizadas na produção de B100 no Brasil entre 2009 a 2018. ...	8
Figura 4	Possíveis destinações do óleo quando em contato com a água.	12
Figura 5	Esquema do processo de adsorção.	15
Figura 6	Estrutura cristalina da hematita (a), magnetita (b) e maghemita (c).	19
Figura 7	Esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais magnéticos: (A) magnéticos ou superparamagnéticos, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético.	21
Figura 8	Combinação de óxido de ferro com outro material.	25

ARTIGO 1

Figura 1	Fluxograma das etapas no desenvolvimento do projeto estudo da interação do B8 e B100 com o óxido de ferro.	43
Figura 2	Procedimento da adsorção de B8 e B100 em magnetita.	46
Figura 3	Difração de raios X da nanopartícula magnetita.	48
Figura 4	Distribuição do tamanho de partículas de óxido de ferro (DLS-Números).	50
Figura 5	Espectro de infravermelho do B8 e biodiesel.	51
Figura 6	Espectro de infravermelho do B8, após agitação por 24 h com concentrações variadas do adsorvente óxido de ferro.	52
Figura 7	Análise TGA do diesel e sua respectiva curva de DTG para amostra B8.	53
Figura 8	Análise TGA do biodiesel e sua respectiva curva de DTG do B100.	54
Figura 9	Análise TGA do B100 com diferentes quantidades de óxido de ferro.	56
Figura 10	Análise DTGA do B100 com diferentes quantidades de óxido de ferro.	56

Figura 11	Análise TGA do B8 com diferentes quantidades de óxido de ferro.	57
Figura 12	Provável interação do diesel e biodiesel com o adsorvente.	58

ARTIGO 2

Figura 1	Fluxograma dos procedimentos realizados.	67
Figura 2	Procedimento de adsorção de B100.	71
Figura 3	Adsorventes utilizados no estudo de adsorção de biodiesel.	75
Figura 4	Difração de raios X dos adsorventes.	77
Figura 5	Perda de massa dos adsorventes pela análise TGA.	78
Figura 6	Perda de massa para os adsorventes com biodiesel.	79
Figura 7	Perda de massa de biodiesel; a) Superfície ajustada; Variável: % perda de massa de biodiesel (<i>PMB</i>); b) Superfície de resposta tridimensional; c) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados; Variável: <i>PMB</i>	80
Figura 8	Valores preditos frente aos experimentais, referentes à perda de massa de biodiesel.	82
Figura 9	Espectros de fluorescência do biodiesel com diminuição da intensidade da fluorescência, em função do adsorvente utilizado, sob excitação em 277 nm.	83
Figura 10	Redução da fluorescência do biodiesel (%); a) Superfície ajustada; Variável: redução da fluorescência do biodiesel (%) (<i>RFB</i>); b) Superfície de resposta tridimensional; c) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados; Variável: <i>RFB</i>	83
Figura 11	Valores preditos frente aos experimentais, referentes à redução da fluorescência do biodiesel.	84
Figura 12	Turbidez; a) Superfície ajustada; Variável: turbidez da mistura NTU (<i>TM</i>); b) Superfície de resposta tridimensional; c) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados; Variável: <i>TM</i>	85
Figura 13	Valores preditos frente aos experimentais, referentes à turbidez da mistura.	86

LISTA DE SÍMBOLOS E DE ABREVIATURAS

°C	Graus Celsius
AGL	Ácidos graxos livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANTT	Agência Nacional de Transportes Terrestres
B.E.T	Brunauer-Emmett-Teller
B100	Biodiesel
B2	Diesel + 2% de diesel
B3	Diesel + 3% de diesel
B4	Diesel + 4% de diesel
B5	Diesel + 5% de diesel
B6	Diesel + 6% de diesel
B8	Diesel + 8% de diesel
CA	Carvão ativado
CFM	Carvão de folha de mandioca
DTG	Termogravimetria derivada
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeSO ₄	Sulfato de ferro (II)
FSA	Fração solúvel em água
FTIR	Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier
IV	Infravermelho
kV	quilovolt
mA	miliampère
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPa	Megapascal
NH ₄ OH	Hidróxido de amônia
nm	Nanômetro
NPs	Nanopartículas
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
pH	Potencial hidrogeniônico
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
TGA	Análise termogravimétrica
α-Fe ₂ O ₃	Hematita
γ-Fe ₂ O ₃	Maghemita

1 INTRODUÇÃO

O derramamento de óleo e combustíveis no meio ambiente provoca sérios problemas à fauna, à flora, à saúde pública e à economia local, pois, além da redução do turismo regional, exige gastos consideráveis para a remediação do ambiente. Embora esses derramamentos não sejam constantes, podem gerar impactos devastadores ao meio ambiente (MOTTA; STOYANOV; SOARES, 2019).

Segundo Chen et al. (2019) e Prabowo e Bae (2019), os navios são indispensáveis ao regime de comércio internacional, que envolve mercadorias de grande escala na exportação e importação, porém, acidentes com esse tipo de transporte acontecem e, em muitos casos, estão relacionados ao derramamento de petróleo no mar. Além desses, outros acidentes, envolvendo a dispersão do óleo e/ou combustíveis, são causados por caminhões, trens, dutos ou vazamento em tanques de armazenamento (MITRE; LEÃO; ALVARENGA, 2012; CHILVERS et al., 2016; EGRES et al., 2019).

De acordo com Müller et al. (2019) e Zhou et al. (2019) (a ou b?), o amplo uso do óleo diesel como combustível de transporte e a introdução do biodiesel na matriz energética aumentam a probabilidade de contaminação aquática por esses combustíveis.

As águas contaminadas por óleo são definidas em três categorias: a primeira contém quantidades muito pequenas de óleo disperso na água, esse óleo é classificado como solúvel. Nesse caso, os principais métodos empregados para a remoção do óleo são: a aplicação de adsorventes, a nanofiltração ou osmose reversa e o uso de tecnologias avançadas de oxidação (AZIZIAN; KHOSRAVI, 2019).

Na segunda categoria de contaminação, o óleo está presente como livre, termo empregado quando uma quantidade significativa de óleo está presente como uma fase separada. Nesse caso, a remediação requer o uso de técnicas físicas como separação por gravidade e absorção.

A terceira categoria é a emulsão água-óleo, quando uma das fases é dispersa na outra. Nesse caso, a separação das fases e a remoção do óleo são mais difíceis do que nas categorias anteriores, principalmente quando as emulsões são estabilizadas por partículas ou surfactantes.

Por isso, diferentes técnicas para o tratamento de água contaminada com óleo/combustíveis são utilizadas, como: floculação, coagulação, sedimentação, flotação, tratamento biológico, eletrocoagulação e processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton, ozônio). A adsorção é também um tratamento que pode ser utilizado para a

remoção de óleo (BHARDWAJ, BHASKARWAR, 2018; MOTTA, STOYANOV, SOARES, 2019; GU et al., 2020).

A adsorção é um processo em que moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas. Adsorvente é o material em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção e adsorvato é o composto que se acumula na interface do material (AJMAL et al., 2018; SINGH et al., 2018; QIAO et al., 2019).

Nesse contexto, as nanopartículas como o óxido de ferro destacam-se devido ao tratamento eficiente de grandes volumes de águas e separações rápidas por meio da utilização de campos magnéticos externos. Esses nanomateriais podem ser facilmente adquiridos em comércio local e sua utilização no processo de adsorção é de baixo custo. Esse adsorvente pode ser obtido por diferentes métodos, entre eles: os processos eletroquímicos, a decomposição térmica, a síntese hidrotérmica, a microemulsão, a coprecipitação, a deposição química a vapor e a impregnação (ABDULLAH et al., 2019).

O tratamento de águas com óxidos de ferro nanoestruturados é um método promissor para a remoção de óleo e combustíveis em água, devido à simplicidade operacional, alta eficiência na remoção e a recuperação térmica do óxido (SINGH et al., 2018, QIAO et al., 2019). Buscando o desenvolvimento de tratamentos para águas contaminadas por combustíveis, neste trabalho foi estudada a aplicação do adsorvente óxido de ferro comercial para a remoção de diesel e biodiesel e posterior síntese desse adsorvente com a incorporação de carvão de folha de mandioca para verificar a sua capacidade de adsorção de biodiesel.

1.1 Objetivo Geral

Estudar a aplicação do óxido de ferro como adsorvente para a remoção de biodiesel em água.

1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar adsorventes magnéticos a partir de compostos químicos de ferro;
- Caracterizar os adsorventes por fisissorção de nitrogênio, DRX e TGA.

- Avaliar a capacidade de adsorção do compósito de óxido de ferro com carvão ativado de folha de mandioca.

1.3 Organização do trabalho

O presente trabalho está organizado em três partes: uma revisão bibliográfica e dois artigos. O primeiro artigo se refere a um estudo da interação de biodiesel e diesel com o adsorvente óxido de ferro (magnetita) comercial; o segundo é um estudo envolvendo a adição de biodiesel à água e sua posterior remoção via adsorventes, como o óxido de ferro sintetizado e incorporado com diferentes concentrações de carvão de folha de mandioca (CFM).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

O biodiesel é um combustível considerado biodegradável, renovável e produzido para possuir características semelhantes às do óleo diesel derivado de petróleo, tornando-o uma alternativa a este combustível e possibilitando sua aplicação diretamente nos motores diesel, sem a necessidade de alteração do motor (HAJJARI et al., 2017; KNOTHE; RAZON, 2017).

A produção de biodiesel geralmente ocorre por meio da reação de transesterificação (Figura 1), em que um éster dá origem a outro de menor peso molecular, sendo um processo de baixo custo (AGARWAL; GUPTA; DHAR, 2017). No caso do biodiesel, esta é a produção de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa a partir de um óleo ou gordura animal/vegetal que consiste principalmente em triacilgliceróis, ou seja, os ésteres de glicerol de ácidos graxos de cadeia longa, com um álcool de baixo peso molecular (metanol ou etanol) e com a presença de um catalisador no sistema reacional (KNOTHE; RAZON, 2017).

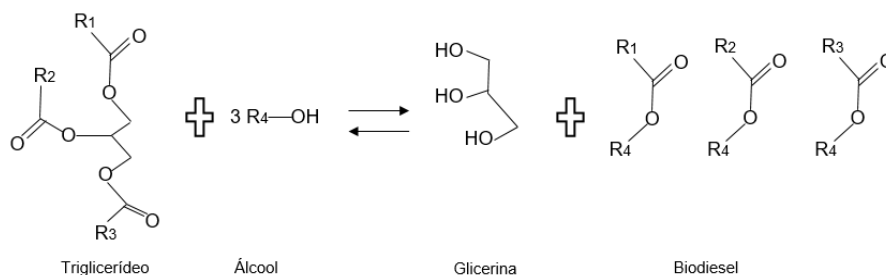


Figura 1 Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Fonte: Lôbo, Ferreira e Cruz (2009).

Para a obtenção do biodiesel, alguns fatores são influenciadores no processo: o teor de ácidos graxos livres (AGL) presentes na matéria prima, o tipo de álcool usado e a relação molar (álcool:óleo), o tipo de catalisador e a sua concentração, a temperatura e o tempo de reação, entre outros. A presença de AGL tem influência sobre as propriedades do combustível e se relaciona, também, ao rendimento e à qualidade do biodiesel. Um dos principais problemas associados ao óleo/gordura é a viscosidade, a qual deve ser reduzida para que possa ser aplicada ao motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A composição do biodiesel depende das características da matéria-prima utilizada (HOEKMAN et al., 2012), por isso, a escolha da fonte influencia no custo de toda a cadeia de produção, sendo que cerca de 75% a 80% dos gastos são determinados pela matéria-prima, por isso, recomenda-se a escolha de fontes menos custosas e de fácil acesso. Diversas matérias-primas podem ser utilizadas para a produção de biodiesel como a soja, o babaçu, o pequi, a oliva, o crambe, a palma, a moringa, o algodão, o pinhão manso, os materiais graxos animais e as microalgas dentre outros (KNOTHE; RAZON, 2017).

Apesar do grande potencial de diversificação das matérias-primas oleaginosas, o óleo de soja é a maior parte da matéria-prima que alimenta a cadeia brasileira de suprimentos de biodiesel. A soja tem duas vantagens, em relação a outras matérias: atender à demanda doméstica de biodiesel e ter os preços mais competitivos, em comparação com outras matérias-primas (CÉSAR et al., 2019).

O biodiesel pode ser usado como óleo de aquecimento, como lubrificante (HAJJARI et al., 2017) e tem sido testado como agente no tratamento de derramamento de óleo no meio ambiente. Nesse estudo, desenvolvido por Fernández-Álvarez et al. (2007), foi aplicada a biorremediação (nutrientes e microrganismos) com a adição de biodiesel sob telhas que foram contaminadas com óleo bruto, sendo que a presença desse biocombustível promoveu uma melhora na aparência do material tratado e acelerou a degradação das frações alifáticas e aromáticas do óleo residual. Contudo, tem sido utilizado principalmente como combustível de transporte.

Geralmente, o biodiesel é utilizado junto ao diesel e a mistura entre estes é caracterizada pela letra B mais o número que corresponde à quantidade percentual de biodiesel na mistura (por exemplo: uma mistura que tem 10% de biodiesel é chamada de B10). No Brasil, o biodiesel passou a ser adicionado obrigatoriamente ao diesel em 2005 e a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), em 2004, viabilizou o incentivo à produção e o fortalecimento das potencialidades regionais para a sua produção (APROBIO, 2015).

O governo brasileiro tem buscado aplicar incentivos à produção de biodiesel. Em 2016, a estimativa de empregos, diretos ou indiretos, vinculados à produção de biodiesel, foi de cerca de 61.100 empregos. Com relação ao regime tributário, pode-se estabelecer redução para alíquotas específicas em função da matéria-prima utilizada na produção, da região de produção dessa matéria-prima e do tipo de seu fornecedor (agricultura familiar ou agronegócio). A alíquota máxima das contribuições do Programa de Integração Social (PIS), do Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público (PASEP) e do Financiamento da Seguridade Social (COFINS), incidentes sobre a receita bruta auferida pelo produtor ou importador, na venda de biodiesel, foi reduzida para R\$ 217,96 por m³. Baseando-se nesse valor, o biodiesel fabricado a partir de qualquer matéria-prima que seja produzida pela agricultura familiar, independentemente da região, entra na alíquota efetiva de R\$ 70,02/m³

(67,9% de redução em relação à alíquota geral), sendo que o biodiesel produzido a partir de mamona ou da palma produzida nas regiões Norte, Nordeste e no Semiárido pela agricultura familiar, a desoneração de PIS/PASEP e COFINS é total, ou seja, a alíquota efetiva é nula (100% de redução em relação à alíquota geral de R\$ 217,96/m³), de acordo com a Lei N° 11.116, de 18 de maio de 2005 (BRASIL, 2005).

A mistura B2 foi autorizada de 2005 a 2007, passando a ser obrigatória de janeiro a junho de 2008; B3 de julho de 2008 a junho de 2009; B4 de julho a dezembro de 2009; de janeiro de 2010 a junho de 2014 foi de B5; B6 de julho de 2014 a outubro de 2014; de acordo com a Lei n° 13.033/2014, a adição de biodiesel ao óleo diesel passou a ser de 7% a partir de novembro de 2014 (BRASIL, 2014). Atualmente, a mistura é de 11% de biodiesel (ano de 2019) e a previsão é que seja de 15% até 2023 (ANP, 2019b).

A produção de biodiesel (B100) no Brasil, em 2018 (Figura 2), foi de 5,35 milhões de m³. As regiões que mais produziram nesse ano foram as regiões Centro-Oeste e Sul; sendo que o estado de maior produção foi o Rio Grande do Sul e o segundo o Mato Grosso (ANP, 2019a).

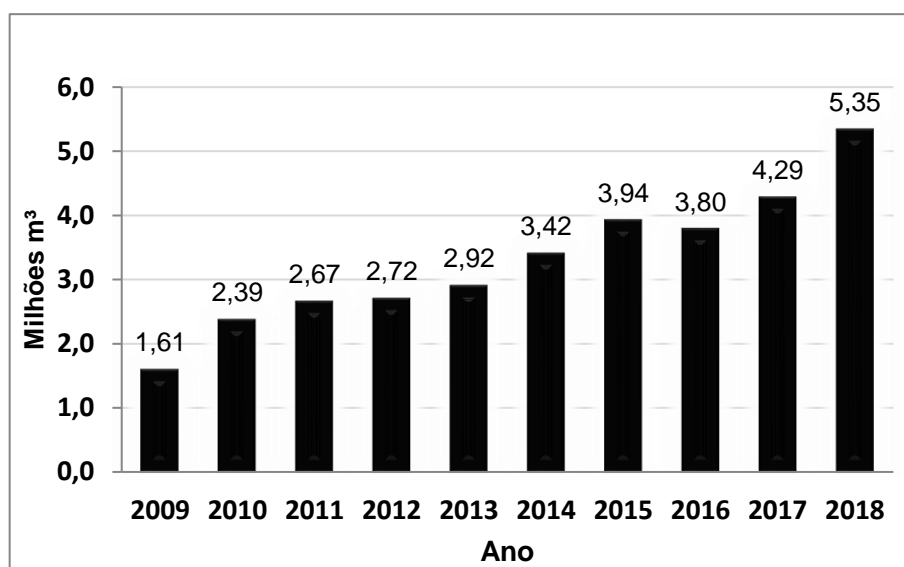


Figura 2 Produção de biodiesel (B100) no Brasil (2009 - 2018).

Fonte: ANP (2019a).

2.2 Diesel

Derivado do petróleo, o óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, por nitrogênio, enxofre e oxigênio. Sua principal aplicação é em motores ciclo diesel em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica (ANP, 2016b).

De acordo com a Resolução ANP Nº 65, de 9.12.2011, os óleos diesel de uso rodoviário são classificados em: i) Óleo Diesel A e ii) Óleo Diesel B. O Óleo Diesel A é adicionado de biodiesel, enquanto o B é o diesel sem adição de biodiesel. Com relação ao teor de enxofre, A e B são classificados em (ANP, 2011):

- a) Óleo diesel A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre máximo de 10 mg/kg;
- b) Óleo diesel A S50 e B S50: combustíveis com teor de enxofre máximo de 50 mg/kg;
- c) Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre máximo de 500 mg/kg;
- d) Óleo diesel A S1800 e B S1800: combustíveis com teor de enxofre máximo de 1800 mg/kg.

O Diesel S-10 possui cerca de 10 miligramas de enxofre para cada 1.000.000 de miligramas do produto (10 partes por milhão) e é o substituto do Diesel S-50, desde 2012. Segundo dados da ANP (2016a), a produção de óleo diesel em 2006 foi de 39.115.648 m³ e em 2015 foi de 49.457.609 m³. Na distribuição do percentual da produção de derivados energéticos de petróleo em 2015, cerca de 46,3% foram de óleo diesel.

O diesel é um produto refinado do petróleo, sendo composto por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos que, quando em contato com a água, pode ser fatal para a biota, dependendo da concentração do derrame. A presença do diesel pode resultar em sérias consequências para o ecossistema, interrompendo a produção de plantas e eliminando os animais que vivem nas áreas contaminadas. Esse combustível também contém enxofre, provocando a intoxicação dos seres que dependem da água para sobreviver. Além disso, o diesel é considerado um composto recalcitrante, pois possui hidrocarbonetos de difícil degradação (FAHID et al., 2020).

2.3 Características do biodiesel e do diesel

Na Tabela 1 é apresentada a distribuição de ácidos graxos livres para alguns tipos de matérias-primas para o biodiesel; na Tabela 2 apresentam-se as propriedades do biodiesel e do diesel.

Tabela 1 Distribuição de ácidos graxos nos diferentes tipos de biodiesel

AGL(%)	Soja	Gordura de frango	Gordura animal	Palma
Linoleico	50-60	0	12,7	9-12
Linolênico	5-11	0	1	0
Mirístico	0	3,1	0	0,5-2
Oleico	20-30	37,62	44,7	36-44
Palmitico	6-10	19,82	26,4	39-48
Esteárico	2-5	3,06	12,1	3-6

Fonte: Shi et al. (2013); Ghazali et al. (2015).

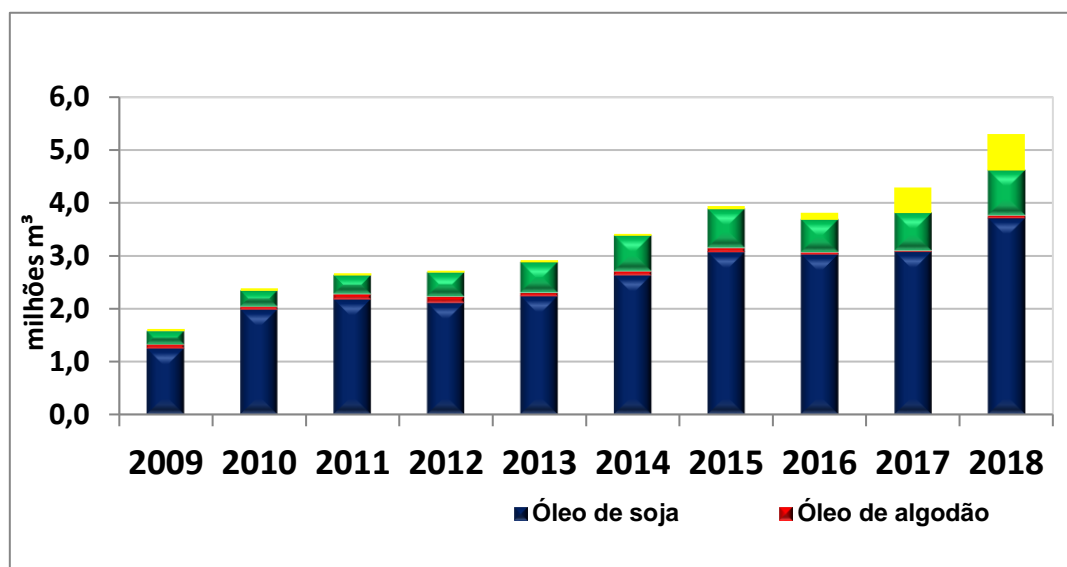
Tabela 2 Propriedades do biodiesel e do diesel

Características	Limites máx.*	Biodiesel				Diesel
		Soja	Frango	Animal	Palma	
Densidade (kg/m ³)	850 a 900	882	883	875	870	820
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,0 a 6,0	4,15	4,98	4,25	176,7	4,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,50	0,18	0,22	0,38	0,2	0,43

Fonte: Moser e Vaughn (2010); Ballesteros, Monedero e Guillén-Flores (2011); Ertan, Canakci e Sanli (2014); Öztürk (2015).

Nota: *Limites especificados para o biodiesel.

Na Figura 3 tem-se um gráfico com a representação das matérias-primas mais utilizadas na produção de B100 no Brasil, de 2009 até 2018. O biodiesel proveniente de material graxo animal correspondeu a 16% da produção de biodiesel em 2018, ficando apenas atrás da soja que foi de 70% (ANP, 2019a).

**Figura 3** Matérias-primas utilizadas na produção de B100 no Brasil entre 2009 a 2018.

Fonte: ANP (2019a).

2.4 Contaminação de águas com óleos e combustíveis

O derramamento de óleo e as águas residuais oleosas se tornaram uma séria ameaça para os ambientes marinho e de água doce (ZHU et al., 2020; ZHOU et al., 2019). Segundo Kollo, Laanearu e Tabri (2017), o derramamento de óleo durante o transporte não apenas ameaça a vida das pessoas, mas também resulta em enormes perdas e necessidade da aplicação de recursos econômicos, além de um sério impacto negativo no ambiente ecológico marinho e nos ecossistemas dos países costeiros.

A quantidade de óleo derramado é um fator muito importante, assim como a localização do acidente. Algumas áreas têm maior capacidade de absorver óleo do que outras e, como tal, até um pequeno derramamento em uma área sensível (costeira) pode resultar em grande impacto ambiental (SIMECEK-BEATTY; LEHR, 2017).

Chen et al. (2019) trouxeram informações referentes ao derramamento de petróleo no mar e o número de acidentes com derramamentos de óleo no mundo a cada ano mostra uma tendência decrescente a partir de 1970. Entretanto, mesmo com conscientização mundial sobre a navegação segura de navios-tanque e de outros navios, além do gerenciamento de segurança e inspeção técnica de navios, os derramamentos de óleo continuam ocorrendo. Outro problema relacionado à poluição de óleo na água é o derramamento de combustíveis durante o seu transporte até o posto de combustível ou ponto de partida para exportação (RAMOS et al., 2016; SARDI et al., 2017).

O uso contínuo e difundido de diesel e o aumento do uso de biodiesel aumentam a probabilidade de contaminação aquática por acidentes na produção e transporte desses combustíveis, tanto no Brasil quanto em outros países. Na Tabela 3 estão registrados alguns acidentes ocorridos no Brasil nos últimos anos, envolvendo derramamentos de diesel, biodiesel e petróleo (MÜLLER et al., 2019).

Tabela 3 Acidentes envolvendo derramamento de combustíveis e óleo no Brasil

Ano	Estado (local)	Tipo	Contaminou	Descrição do evento
2001	Mato Grosso do Sul	Diesel	Solo	Trem da ferrovia descarrilhou
2001	São Paulo	Óleo	Solo	Rompimento no duto
2001	Rio de Janeiro	Petróleo	Água	Vazamento do Navio
2002	São Paulo	Petróleo	Água	Vazamento do Navio
2002	São Paulo	Diesel	Lençol freático	Vazamento de tanque em posto de combustível
2004	Paraná	Óleo combustível	Água	Explosão navio
2011	Rio de Janeiro	Petróleo	Água	Vazamento em poço de petróleo
2011	Rio Grande do Sul	Biodiesel	Água	Acidente de trânsito
2012	Paraná	Biodiesel	Solo	Acidente de trânsito
2012	Mato Grosso do Sul	Biodiesel	Solo	Acidente de trânsito
2013	Rio Grande do Sul	Biodiesel	Água e solo	Usina de biodiesel
2014	Paraná	Diesel e Biodiesel	Água	Acidente de trânsito
2015	Rondônia	Biodiesel	Solo	Acidente de trânsito
2019	Sergipe	Biodiesel	Água	Acidente de trânsito
2019	Bahia, Pernambuco, Alagoas, Bahia, Sergipe, Ceará, Maranhão, Piauí, Rio Grande do Norte, Paraíba	Óleo	Água	Provável derramamento de navio

Fonte: AMBIENTE BRASIL (2019).

Em novembro de 2011, um acidente envolvendo um bitrem que transportava biodiesel tombou e poluiu um riacho localizado no Rio Grande do Sul (BIODIESELBR, 2011). No Mato Grosso do Sul, um acidente envolvendo uma carreta derramou parte do biodiesel, provocando poluição do solo local (BIODIESELBR, 2012a). Em 2013, outro incidente envolvendo vazamento de biodiesel, causado por uma usina de biodiesel, contaminou solo e o arroio Jaboticaba no Rio Grande do Sul (BIODIESELBR, 2013). Em 2014, houve um vazamento de 30 mil litros de diesel no córrego São Francisco, na BR 277 entre os municípios de Cascavel e Santa Tereza, no Estado do Paraná.

Em 2015, em Pimenta Bueno, estado de Rondônia, uma carreta carregada de biodiesel tombou e provocou o derramamento desse biocombustível (BIODIESELBR, 2015). Em 2016, o vazamento de diesel no rio Nilwala, na província do Sul do Sri Lanka, provocado pelo vazamento de uma estação de tratamento, gerou ruptura do abastecimento de água para a população (OIL SPILL SOLUTIONS, 2016). Recentemente, em 2017, um vazamento de biodiesel de uma usina norte-americana aconteceu no Rio Columbia (DEPARTMENT OF ECOLOGY STATE OF WASHINGTON, 2017).

Em 2019, houve um derramamento de petróleo no mar que se espalhou pelos nove estados do nordeste brasileiro. Por meio de análises, o governo federal apontou que o óleo derramado é de origem desconhecida e não tem origem nacional. Uma das maiores

preocupações com esse derramamento está relacionada à fração solúvel em água (FSA), que acaba sendo prejudicial ao meio ambiente por muitos anos, pois é mais difícil removê-la da água. Além disso, muitos problemas foram gerados, tais como: contaminação de animais, corais e manguezais, a diminuição da economia local e o risco à saúde de pessoas que frequentam praias contaminadas.

Com relação ao biodiesel, no Brasil, seu transporte não é incluído pela Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT) como transporte de produtos perigosos. Ao se deparar com um acidente, como descrito nos casos acima, uma das primeiras atitudes é acionar o Corpo de Bombeiros para o atendimento às vítimas, a realização da estancagem do material derramado e de um órgão responsável pela remediação ambiental (BIODIESELBR, 2012b).

Além disso, outra atividade que pode gerar a contaminação de solos ou águas é a etapa do armazenamento de combustíveis em postos de combustíveis. Nesses locais, os combustíveis são armazenados em tanques no subsolo, requerendo a devida manutenção ou substituição dos reservatórios. Quando essas necessidades não são observadas, causam problemas no armazenamento, como os transtornos com vazamentos e a contaminação do solo e da água (LI et al., 2018).

Apesar de os tanques de combustível desses locais terem uma vida útil de 25 anos, deve-se ficar atento, pois, por serem feitos de aço e carbono, com o tempo são degradados pelo pH, pela umidade e salinidade do solo. O óleo diesel possui altos teores de enxofre, substância que facilita a deterioração das chapas metálicas dos tanques. Segundo Karthick et al. (2019), o derramamento de combustíveis pode ocorrer também por meio de oleodutos danificados.

É importante conhecer os impactos ambientais causados por esses combustíveis, principalmente sobre a FSA, pois podem resultar em impactos em longo prazo e afetar regiões distantes do local de um derramamento. O biodiesel apresenta menor ecotoxicidade aquática que o diesel (GORCHAROENWAT et al., 2017). Bamgbose e Anderson (2015) estudaram as fitotoxicidades de três diferentes biodieseis (éster metílico de cártamo, éster metílico de ricina e éster etílico de resina e do diesel e verificaram que as toxicidades desses combustíveis eram elevadas, afetando a germinação e a sobrevivência de plantas.

Müller et al. (2019) estudaram a ecotoxicidade aquática da FSA do biodiesel e do diesel por meio de testes agudos de ecotoxicidade com o microcrustáceo aquático *Daphnia magna* e a bactéria marinha *Aliivibrio fischeri*, além de testes crônicos de ecotoxicidade com o *D. magna*. A FSA do diesel foi 2,5-4 vezes mais tóxica que a FSA do biodiesel em testes de ecotoxicidade aguda. A FSA do diesel apresentou alta ecotoxicidade aguda para ambos os organismos aquáticos utilizados, enquanto a FSA do biodiesel concedeu baixa ecotoxicidade ao *D. magna* e significativa ecotoxicidade à *Aliivibrio fischeri*. Além disso, a

FSA do diesel causa efeitos crônicos na reprodução, longevidade e crescimento do *D. Magna*.

2.5 Comportamento do óleo quando em contato com a água

De acordo com Azizian e Khosravi (2019), quando o óleo está na água, algumas variáveis como o vento, a temperatura e a direção da circulação da água influenciam no seu rumo (Figura 4). Parte do óleo que fica na superfície da água pode ser evaporada com o tempo para compostos com ponto de ebulição abaixo de 200 °C. A evaporação pode levar algumas horas e, acima dessa temperatura, alguns dias. Porém, segundo Beland e Oloomi (2019), essa evaporação pode causar problemas à saúde.

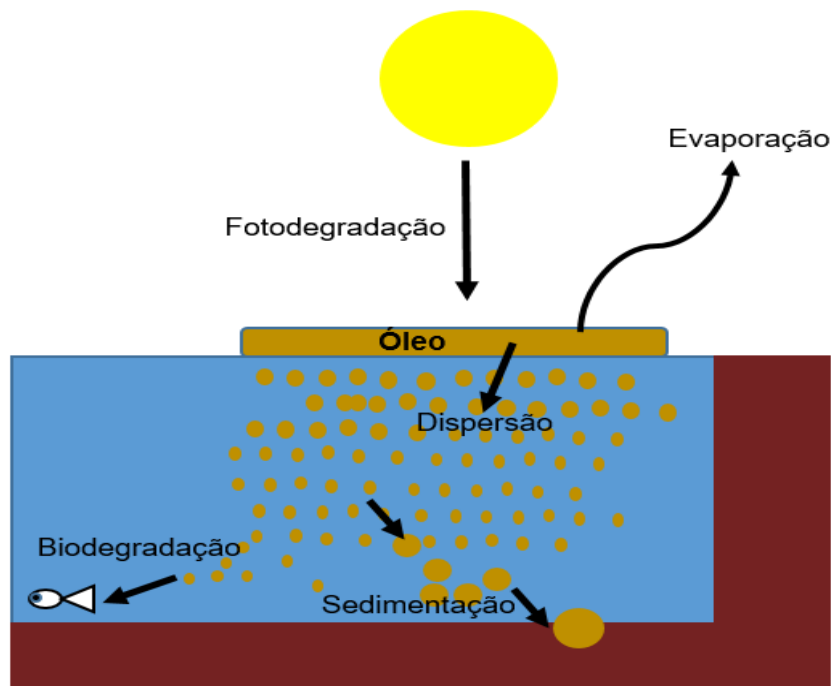


Figura 4 Possíveis destinações do óleo quando em contato com a água.

Fonte: adaptado de Azizian e Khosravi (2019).

A FSA é preocupante, pois é formada por compostos tóxicos para organismos que vivem na água. Outra parte do óleo pode ser oxidada pela radiação solar com o tempo, produzindo outros compostos. A degradação biológica do óleo também pode ocorrer, pois existem muitos tipos de micróbios e cada um deles tende a degradar um grupo específico de compostos oleosos. Os fatores que influenciam na biodegradação são os níveis de nutrientes (nitrogênio e fósforo) na água, a temperatura e o nível de oxigênio. A sedimentação do óleo pode ocorrer dependendo da densidade do composto ou a

incorporação de sedimentos pode torná-lo mais denso que a água (AZIZIAN, KHOSRAVI, 2019; PARINOS et al., 2019).

2.6 Tratamento de água contaminada por óleo ou combustíveis

Diferentes métodos são utilizados para o tratamento de água contaminada com óleo. De acordo com Azizian e Khosravi (2019), os mais utilizados para a remoção de óleos são: dispersantes químicos, queima *in situ* e recuperação mecânica. Entretanto, existem outras opções como: floculação, coagulação, flotação, tratamento biológico, eletrocoagulação e processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton, ozônio).

A seleção do melhor método deve considerar os padrões de qualidades a serem atendidos e a eficiência. O tipo a ser utilizado depende também da intensidade da contaminação e o local do derramamento (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, 2018). As desvantagens de alguns processos estão relacionadas à baixa eficácia na remoção, ao alto custo, à alta demanda de energia e, em alguns casos, à adição de substâncias químicas potencialmente tóxicas para o meio ambiente (SINGH et al., 2018).

Os métodos de tratamento de óleo em água são classificados em físicos, químicos ou biológicos. Os métodos físicos empregam barreiras que são objetos flutuantes para impedir o movimento da mancha de óleo e servem para reduzir a propagação do óleo ou desviá-lo para um local onde seja mais facilmente recuperado. Em relação aos métodos químicos, têm-se: dispersantes, que são detergentes ou surfactantes que ajudam na dissolução da mancha de óleo em gotas menores. Uma das desvantagens desse método é a necessidade de grandes quantidades de material, o qual pode ser tóxico e prejudicial ao meio (ALAMERI et al., 2019; PRABOWO; BAE, 2019). Segundo Almeda, Hyatt e Buskey (2014), cerca de 7 milhões de dispersantes foram aplicados no Golfo do México durante o derramamento de óleo da sonda *Deepwater Horizon*, em 2010. Na Tabela 4 tem-se a descrição dos principais métodos usados na remoção de óleo em água.

Tabela 4 Principais métodos utilizados para a remoção de óleo em água

Tipos	Tratamento	Funcionamento	Vantagens	Desvantagens
Físico	Barreiras de contenção	São utilizadas com o propósito de cercar e conter o óleo derramado, desviar o óleo a fim de que não atinja áreas sensíveis ou direcioná-lo para o ponto de recolhimento.	É flexível e consegue, no caso de estar em alto mar, acompanhar o movimento das ondas, sendo assim muito mais eficiente.	O processo de contenção pode ser dificultado devido ao rápido espalhamento do óleo e aos efeitos das correntes, ventos, marés e ondas.
	Skimmers	São ferramentas mecânicas para coletar o óleo da água superfície. Alguns skimmers possuem reservatórios para coletar óleo e outros possuem instalações para purificar o óleo coletado	Alta remoção	O desempenho depende da condição climática; Requer habilidades no manuseio.
	Adsorção	Consiste na retirada do óleo por meio de um composto sólido que adere em sua superfície o óleo derramado.	Alta taxa de remoção	Dificuldade de recuperação do adsorvente da água
Químico	Dispersantes	Um dispersante comercial típico contém solventes e surfactantes que são pulverizados no óleo derramado. Solventes são usados para dissolver os surfactantes (alguns surfactantes são sólidos). As moléculas de surfactante migram para a interface de água de óleo e reduz a tensão superficial. A mancha de óleo quebra em muitas gotas menores, e as gotículas são degradadas pelo processo que ocorre naturalmente por microrganismos como bactérias e fungos. Esta etapa pode exigir dias ou semanas para concluir	Quimicamente estáveis	O uso excessivo pode ser prejudicial para os organismos; Se este método for usado em águas costeiras, aumentará a penetração de óleo para os sedimentos.
	Queima in situ	Queima controlada de óleo no local ou nas proximidades do local de poluição de óleo	Remove grande quantidade de óleo em uma área ampla muito rapidamente, quando comparado com os outros métodos. Este método evita a propagação de derramamentos de óleo para outras regiões.	Emissão de gases tóxicos (dióxido de carbono, monóxido de carbono, dióxido de enxofre); A camada de óleo só pegará fogo e queimará se for espessa o suficiente (A maioria dos compostos de óleo dispersa rapidamente na água e a camada de óleo se torna muito fina e não pode ser queimada). Condições ambientais rigorosas e baixa eficiência
Biológico	Biorremediação	Microrganismos degradam o poluente	Tratamento seguro, não gera compostos secundários e economicamente viáveis.	

Fonte: Fingas, 2011; Rahsepar et al., 2016; Almeda; Cosgrove; Buskey, 2018; Pinto; Athanassiou; Fragouli, 2018; Zhang et al., 2017; Prabowo, Bae, 2019; Sivagami et al., 2019; Bullock; Perkins; Aggarwal, 2019; Zhang et al., 2018.

O importante é garantir que poucos derramamentos de óleo aconteçam e, caso ocorram, que seja possível aplicar métodos adequados de limpeza e redução de danos ao meio ambiente. Entretanto, a maioria das tecnologias de tratamentos não são capazes de retirar os poluentes presentes na água de maneira efetiva (DAS et al., 2014). Com isso, uma alternativa eficaz ao tratamento de água é o processo de adsorção, que consiste em um método simples e econômico (SINGH et al., 2018; QUIAO et al., 2019).

2.7 Adsorção

A adsorção ocorre quando um gás/líquido (adsorvato) se acumula na superfície de um sólido (adsorvente) e consiste num processo de transferência de massa, em que sólidos são capazes de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a remoção dos componentes desses fluidos. O composto que se acumula na interface do material é chamado de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (Figura 5) (AJMAL et al., 2018; SINGH et al., 2018).

A adsorção pode ser dividida em dois tipos: adsorção química ou física. Essa classificação depende do tipo de atração entre o adsorvente e o adsorvato. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, gerando uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção.

A adsorção física é a que ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada. Nesse caso, tem-se a possibilidade de existirem várias camadas de moléculas adsorvidas (CHERKASOV, 2019).

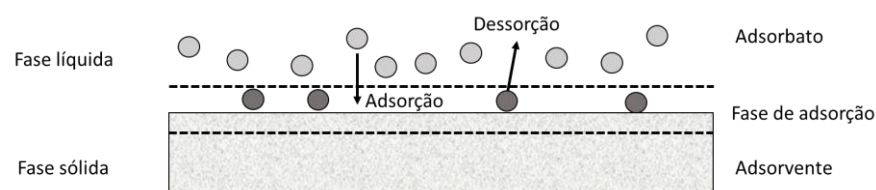


Figura 5 Esquema do processo de adsorção.

Fonte: o autor.

O tipo de adsorvente a ser utilizado na remoção de contaminantes depende do poluente, do custo do processo e das características do adsorvente, como área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes e hidrofobicidade (NGUYEN et al., 2012; BHATNAGAR; SILLANPAA; WITEK-KROWIAK, 2015; SHABIR et al., 2020).

Além disso, os adsorventes devem ser não tóxicos, rentáveis, facilmente disponíveis e regeneráveis. Grande número de adsorventes, como materiais naturais, resíduos agrícolas, subprodutos industriais e materiais de biomassa têm sido usados para purificação de água e de águas residuais (BHATNAGAR; SILLANPAA; WITEK-KROWIAK, 2015).

Vários fatores influenciam o processo de adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio. Nas seções a seguir serão descritos alguns desses fatores.

2.7.1 Área superficial específica

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, definida como a área superficial total por unidade de massa de adsorvente acessível para as moléculas (m^2g^{-1}). Um método utilizado para a sua determinação é o B.E.T que consiste na adsorção física de um gás no sólido (CESSA et al., 2009). Por meio desse, é possível obter a capacidade de adsorção dos adsorventes (ZHOU et al., 2019).

2.7.2 Propriedades do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente determina a capacidade de adsorção e influencia na área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho dos poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (PARK; YUN; PARK, 2010; RAMRAKHIANI; MAJUMDER; KHOWALA, 2011).

2.7.3 Polaridade do adsorvato

A polaridade do adsorvato é uma característica que também tende a influenciar no processo de adsorção, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (CHENG et al., 2019).

2.7.4 Temperatura

A alta temperatura pode gerar aumento de energia cinética e a mobilidade das espécies do adsorvato, provocando acréscimos na taxa de difusão intrapartículas do adsorvato. Também pode ocasionar a desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

2.7.5 pH

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor, conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição. Segundo Pang, Chin e Anderson (2007), a alteração do pH pode mudar a carga do óxido de ferro, pois a presença de H^+ e OH^- em solução influencia diretamente na carga superficial do óxido. O ponto isoelétrico da superfície da magnetita é o valor de pH quando as partículas não apresentam cargas residuais, sendo o valor de pH 6,5. Abaixo deste valor, o óxido apresentará cargas superficiais positivas e, acima desse ponto, cargas superficiais negativas. Logo, abaixo de 6,5 tende a adsorver cátions e acima é favorável para adsorção de ânions.

De acordo com Singh et al. (2018), a adsorção é uma das melhores técnicas para descontaminação de água com corantes, metais pesados e compostos orgânicos. Diversos adsorventes têm sido testados, mas os nanoadsorventes têm sido cada vez mais utilizados (Tabela 5). Segundo Sadegh et al. (2017), em comparação ao adsorvente convencional, os adsorventes nanoestruturados possuem uma maior área superficial e eficiência e taxas de adsorção mais rápidas no tratamento de água.

Tabela 5 Capacidade de adsorção na remoção de metais pesados, corantes e compostos orgânicos

Adsorvente	Poluentes	Capacidade de adsorção ($mg\ g^{-1}$)	Referências
Zeólita	Azul de metileno	1,28	Fungaro et al. (2010)
Bagaço de cana-de-açúcar	Óleo	12,30	Sarkheil, Tavakoli e Behnood (2014)
Fe_3O_4	Azul de metileno	93,08	Iram et al. (2010)
Nanopartículas de prata suportadas em alumina	Pesticidas e produtos orgânicos halogenados	100	Pradeep e Alshop (2009)
Óxido de Ferro	Cu^{2+}	17,3	Hua et al. (2012)
	Cd^{2+}	14,7	
	Ni^{2+}	7,8	
	Pb^{2+}	42,4	
Fe_3O_4 /polycatechol	Azul de metileno	60,06	Hua et al. (2012)

2.7.6 Adsorventes nanoestruturados

A exploração de nanomateriais para remediação ambiental tem atraído grande interesse, por sua área de superfície específica superior que favorece a excelente adsorção e degradação. Os nanomateriais são partículas e agregados que possuem tamanhos entre 1 a 100 nm, sendo um desses materiais o óxido de ferro (SANTHOSH et al., 2019).

O avanço da descoberta de nanomateriais e sua ampla aplicação em indústrias variadas atraíram pesquisadores para realizar uma modificação adicional nesses nanomateriais para melhorar sua aplicação. As vantagens dos nanomateriais são: tamanho pequeno, alta área de superfície, fácil suspensão em líquidos, alta resistência, tenacidade e ductilidade, custo de energia reduzido (NIZAMUDDIN et al., 2019).

As nanopartículas são termodinamicamente instáveis e têm a tendência natural de crescer e se agregar. Dessa maneira, o maior desafio consiste no preparo de nanomateriais estáveis (que não sofram decomposição, agregação e crescimento, ou seja, permaneçam nessa escala de tamanho) e monodispersos, tanto em relação à forma quanto ao tamanho de suas partículas, que possam ser dispersos, manipulados, depositados sobre substratos ou perderem suas propriedades (CASANOVA, 2010).

Como os nanomateriais possuem propriedades físicas, químicas e mecânicas únicas, podem ser usados para uma ampla variedade de aplicações como na agricultura, na medicina, na indústria e na produção de energia, entre outras. Uma característica comum de todos os nanomateriais é sua grande proporção de área de superfície e volume, que é de magnitude superior à dos materiais macroscópicos (CHIRAYIL et al., 2017).

Os nanomateriais à base de ferro se destacam como altamente eficientes, devido à sua vasta disponibilidade e menor custo de produção em relação a outros materiais. Nanomateriais à base de ferro têm propriedades favoráveis, como alta área de superfície, menor tamanho de partículas e maior resistência à tração (NIZAMUDDIN et al., 2019).

2.7.7 Nanomateriais magnéticos e a magnetita

Os nanomateriais magnéticos possuem algumas características como o superparamagnetismo e a alta coercividade, que aumentam sua significância e utilização para muitas aplicações. O superparamagnetismo ocorre quando se apresenta magnetização apenas na presença de um campo magnético externo e a coercividade está relacionada à capacidade de um material magnético manter seus ímãs elementares presos numa determinada posição, a qual pode ser modificada colocando o material magnetizado num campo magnético externo. A propriedade magnética oferece um alto potencial para diversas

aplicações, tais como descontaminação ambiental, fluidos magnéticos, processos catalíticos, coloração de imagens e tintas magnéticas.

Segundo Hua et al. (2012), o óxido de ferro tem alta capacidade de decompor vários compostos tóxicos em soluções aquosas e, também, tem sido usado para remoção de materiais pesados da água. Os óxidos de ferro existem em diferentes formas na natureza (Tabela 6), como magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Figura 6), entre outras (CORNELL; SHWERTMANN, 2003).

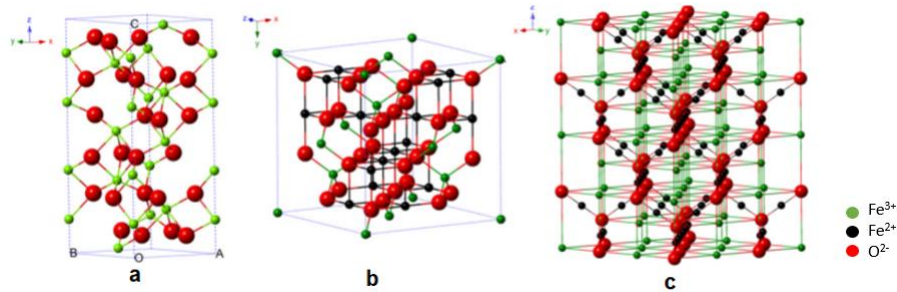


Figura 6 Estrutura cristalina da hematita (a), magnetita (b) e maghemita (c).

Fonte: Wu et al. (2015).

A hematita é muito utilizada em catalisadores, pigmentos e sensores de gás, devido ao seu baixo custo e alta resistência à corrosão. Também pode ser usado como material de partida para a síntese de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A maghemita pode ser considerada uma magnetita oxidada, pois possui propriedades físicas semelhantes à Fe_3O_4 , pois, ambas são ferrimagnéticas e possuem estrutura cúbica do tipo espinélio invertido. Porém, a estrutura tipo espinélio invertido na maghemita é deficiente em Fe^{3+} , pois não há cátions suficientes para o preenchimento de todos os sítios de coordenação octaédricos.

O Fe_3O_4 difere da maioria dos outros óxidos de ferro, pois contém ferro divalente e trivalente e é um dos óxidos de ferro naturais mais comuns. A sua estrutura cristalina mostra um padrão inverso de espinélio cúbico de íons óxidos compactados, em que todos os íons Fe^{2+} ocupam metade dos sítios octaédricos e o Fe^{3+} é dividido igualmente entre os locais octaédricos restantes e os locais tetraédricos (WU et al., 2015).

Segundo Guardia, Labarta e Batlle (2011) e Arias et al. (2018), as nanopartículas de óxido de ferro oferecem propriedades importantes para a biomedicina e aplicações de biotecnologia por serem biocompatíveis, biodegradáveis e, também, pela possibilidade de aplicação para o tratamento de água.

Tabela 6 Propriedades da hematita, magnetita e maghemita

Propriedades	Formas de óxido de ferro		
	Hematita	Magnetita	Maghemita
Fórmula molecular	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Densidade (g/cm^3)	5,26	5,18	4,87
Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)	1350	1583-1597	-
Tipo de magnetismo	Fracamente ferromagnético	Ferrimagnético	Ferromagnético
Sistema cristalográfico	Rhomboedral, hexagonal	Cúbico	Cúbico e tetraédrico

Fonte: Cornell e Shwertmann (2003); Roca et al. (2019).

A densidade é um fator importante, pois a baixa densidade de um adsorvente magnético é mais conveniente, permitindo contato total com o óleo, por exemplo, resultando em uma considerável eficiência de remoção. A recuperação e a reutilização dos adsorventes são motivos de preocupação, pois se não puderem ser coletados após a adsorção, o custo será maior e a probabilidade de poluição secundária poderá aumentar. Uma vantagem dos materiais magnéticos é que podem ser facilmente reciclados com um campo magnético externo (QIAO et al., 2019).

Segundo Yu et al. (2015), devido às propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita, os materiais magnéticos não só podem ser manipulados para mover-se para a região poluída por óleo, mas também podem ser coletados com facilidade e rapidez.

Com relação ao tipo de magnetismo, este decorre do movimento de elétrons que formam a magnetização. A forma como os elétrons estão arranjados nos átomos constituintes dos diversos materiais e o número de elétrons, caracterizam o tipo de magnetismo apresentado por estes materiais, que são classificados como: paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e superparamagnéticas (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2015). Na Figura 7 tem-se o esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos.

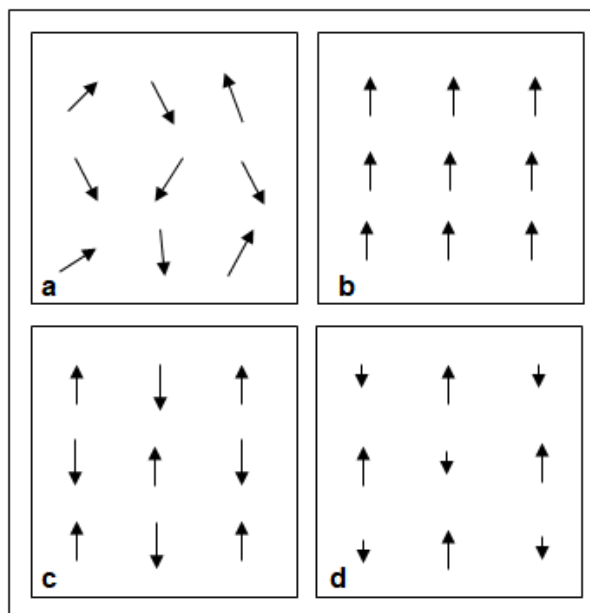


Figura 7 Esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais magnéticos: (A) magnéticos ou superparamagnéticos, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético.

Fonte: Lu et al. (2007).

Os materiais superparamagnéticos são caracterizados por átomos com momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento. Os materiais ferromagnéticos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento (paralelo). Já nos antiferromagnéticos, os átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento (antiparalelo). Na classe ferrimagnética, os átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento antiparalelo desigual.

Geralmente, o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta ferromagnetismo fraco à temperatura ambiente, enquanto a magnetização de saturação é geralmente menor que 1 emu.g^{-1} . Entretanto, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 exibem ferrimagnetismo à temperatura ambiente, com a magnetização da saturação atingindo 92 emu.g^{-1} (YAMAURA et al., 2004).

A magnetita é caracterizada por ser ferrimagnética, ou seja, quando os íons Fe^{2+} que ocupam as posições octaédricas estão alinhados na mesma direção dão a característica magnética às nanopartículas. O alinhamento paralelo e em sentidos opostos dos íons Fe^{3+} octaédricos e Fe^{3+} tetraédricos resulta em magnetização nula. Não existe momento magnético resultante da presença de íons Fe^{3+} , pois eles estão divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas. Porém, os íons Fe^{2+} se encontram em sua totalidade nos interstícios octaédricos, ou seja, eles são responsáveis pelo comportamento magnético do material (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Segundo Song, Zhu e Fan (2017), a magnetização de saturação de materiais magnéticos baseados em nanopartículas de óxido de ferro é de 15 a 92 emu.g^{-1} . Quando a Fe_3O_4 é aquecida acima de $585 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre um magnetismo desordenado, passando a um estado paramagnético. O ordenamento magnético faz com que o Fe_3O_4 apresente

magnetização em temperatura ambiente. A magnetização da magnetita ocorre com a presença de um campo externo magnético, desaparecendo quando o campo for retirado. Esse efeito é devido a não conservação magnética dos átomos individuais (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2015).

O sistema cristalográfico cúbico da magnetita favorece o seu uso como adsorvente, pois em uma solução aquosa possui espaços entre as camadas hidratadas e planos com cargas superficiais que tendem a atrair e fixar certos elementos carregados tanto positivamente como negativamente.

A estrutura da magnetita é do tipo espinélio inverso, ou seja, os íons Fe (III) são distribuídos aleatoriamente entre os locais octaédricos e tetraédricos, enquanto os íons Fe (II) existem apenas nos locais octaédricos. Essas diversas redes e estados de valência do ferro (Fe (II) e Fe (III)) contribuem para as propriedades magnéticas da magnetita (SUPPIAH; HAMID, 2016).

Existem algumas desvantagens de trabalhar com óxidos de ferro, como: a facilidade de oxidação e aglomeração em sistemas aquosos, sendo comum ocorrer agregação em nanopartículas, devido à elevada área superficial, que resulta no aumento da interação dipolo-dipolo entre as partículas. Porém, uma forma de reduzir isso é o revestimento das nanopartículas com materiais orgânicos e/ou inorgânicos. A oxidação pode gerar a perda da sua característica magnética. Entretanto, propriedades da magnetita (Tabela 5) indicam que é um material magnético e estável à temperatura ambiente, sendo adequado para muitas aplicações tecnológicas (HURLEY et al., 2016; LI et al., 2017).

2.7.8 Síntese de nanopartículas de óxido de ferro

Diversos estudos são baseados na síntese de nanopartículas de óxidos de ferro. Os métodos de preparação mais utilizados são: coprecipitação, decomposição térmica, síntese hidrotérmica e microemulsão, entre outras (DHEYAB et al., 2020; QIAO et al., 2019).

O método de coprecipitação é caracterizado pela reação química envolvendo Fe^{3+} e Fe^{2+} em uma solução básica, sem a presença de oxigênio. Vários parâmetros são controlados durante a síntese como o pH, agitação e temperatura. Nesse processo, os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} são misturados em proporções molares de 1:2, respectivamente. O processo requer pH alcalino e, geralmente, usa-se NH_4OH e NaOH (FATHI; SADJADI; FARHADYAR, 2017; RIZK, EL-HEFNY, 2020).

Segundo Lu et al. (2007), o desafio do método de coprecipitação está no controle dos tamanhos das partículas, os quais são diversificados. Nesse caso, uma forma de manter um padrão de tamanho, ou seja, estabilizar a magnetita, é a adição de materiais orgânicos. Algumas vantagens associadas a este método são: a simplicidade e a capacidade de produção em larga escala.

Para a síntese de nanopartículas de magnetita e maghemita, o método de coprecipitação é o mais usado. Porém, deve-se ter cuidado na síntese da magnetita, pois esta não é muito estável e pode ser transformada em maghemita na presença de oxigênio (LAURENT et al., 2008). A diferença entre a magnetita e a maghemita é a maior quantidade de átomos de ferro no estado trivalente na fase maghemita (SHOKROLLAHI, 2017).

Segundo Shahid e Choi (2019), para a produção de magnetita via coprecipitação a relação ferrosa e férrica tem que ser 1:1, pois se houver íons ferrosos em excesso, eles não se tornam parte de partículas de magnetita, levando à formação de goethite.

A síntese hidrotermal é caracterizada com alta temperatura. Esse método pode sintetizar uma variedade de nanocristais diferentes por uma reação solução aquosa. O sistema consiste em linoleato de metal (sólido), um etanol fase líquida de ácido linoleico e uma solução água-etanol em diferentes temperaturas de reação em condições hidrotérmicas e alta pressão de vapor (0,3–4 MPa). O material magnético sintetizado é de alta qualidade, porém, é um método pouco explorado. Com esse método, é possível controlar o tamanho e a forma das nanopartículas, obtendo-se boa cristalinidade. As desvantagens se associam a necessidade de trabalhar com altas temperaturas, alto custo do processo e reação de longa duração (LU et al., 2007).

A decomposição térmica envolve a decomposição de precursores organometálicos, como carbonilos e acetilacetatos metálicos de surfactantes orgânicos (ácido oleico e hexadecil amina). Esse processo é o que possibilita melhor tamanho e morfologia das partículas. Requer altas temperaturas, conseqüentemente o custo é maior (BYUN; WANG; LIN, 2009).

Já a microemulsão consiste na presença de dois líquidos imiscíveis com surfactantes. O surfactante causa uma diminuição da tensão superficial entre fases imiscíveis. A principal vantagem dessa técnica é o controle de tamanho das partículas sintetizadas. Além disso, esta técnica pode ser aplicada para a produção de IONPs no nível industrial. Por esse método, a recuperação e reutilização de surfactantes e óleo também permitem numerosos ciclos de síntese de IONPs (DEEPAK et al., 2015). Algumas das dificuldades são a exigência de grande quantidade de solvente, a difícil remoção dos surfactantes, a baixa cristalinidade e o baixo rendimento (LU et al., 2007).

Segundo Wu, He e Jiang (2008), independente do processo de preparação, as características do óxido de ferro variam com as condições de preparo, a proporção e o tipo de ferro usado no meio e o valor do pH. Na Tabela 7 tem-se uma comparação dos processos utilizados para a síntese de adsorventes magnéticos.

Tabela 7 Comparação dos principais métodos para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro

Propriedades	Métodos			
	Coprecipitação	Decomposição térmica	Microemulsão	Hidrotermal
Nível de dificuldade	Simples	Complicado	Complicado	Simples
Temperatura (°C)	20-90	100-320	20-50	220
Tempo	Minutos	Horas ou dias	horas	Horas ou dias
Tipo de solvente	Água	Composto orgânico	Composto orgânico	Água e etanol
Rendimento	Alto	Alto	Baixo	Médio

Fonte: adaptada de Lu et al. (2007).

2.7.9 Combinação do óxido de ferro com outros compostos

Uma das formas de melhorar a propriedade do óxido de ferro como adsorvente é combiná-lo com outro composto. A escolha desse composto depende do poluente que se deseja adsorver. Com isso, as propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro são melhoradas e a biocompatibilidade entre o adsorvente e o adsorvato é aumentada. Isso ocorre devido à maior disponibilização de sítios ativos, favorecendo o maior contato com o poluente (QIAO et al., 2019; MOREL; MOSQUERA; SÁEZ, 2019).

O uso do óxido de ferro tem sido objeto de estudo por diversos autores (QIAO et al., 2019; ROTCHARIN et al., 2019), principalmente, combinando-se o óxido de ferro com algum outro composto ou substância com o objetivo de melhorar as características físicas do adsorvente e, conseqüentemente, melhorar a capacidade de adsorção.

De acordo com Lu et al. (2007), as nanopartículas de magnetita não são muito estáveis sob condições ambientais e são facilmente oxidados a maghemita ou dissolvidos em meio ácido. Uma forma de proteger a Fe_3O_4 contra o pH baixo e também fornecer uma estabilidade química é revesti-la com outros compostos (LAURENT et al., 2008).

Segundo Wu, He e Jiang (2008), ao combinar o óxido de ferro com algum outro material, ocorre uma formação tipo núcleo-casca ou mosaico (Figura 8). A primeira ocorre com a magnetita ou qualquer outra partícula de óxido de ferro sendo envolvida pelos compostos incorporados; a segunda é quando as nanopartículas magnéticas se incorporam ao outro composto, é como se houvesse uma interação em camada.

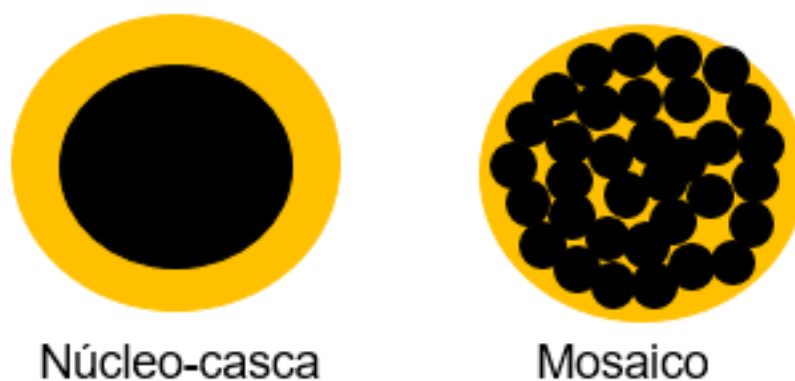


Figura 8 Combinação de óxido de ferro com outro material.

Ge et al. (2019) realizaram a adsorção de azul de metila e laranja de metila com o óxido de ferro revestido com nanotubos de carbono. Ao submeter o meio a variações de pH, verificaram que a adsorção é reduzida quando o pH está acima de 6 e é menor que 4.

Gruskiene et al. (2018) realizaram a combinação de óxido de ferro com nisina, Zhang et al. (2017) trataram o óxido de ferro com etanol e Khare, Bajpai e Bajpai (2018) revestiram partículas de óxido de ferro com grafeno e o utilizaram como adsorvente de íons cromo. Su, Ye e Hmidi (2017) também revestiram o óxido de ferro com grafeno para remoção de arsênio e Raj e Joy (2015) ativaram óxido de ferro com carbono para a remoção de óleo em água. A combinação pode acontecer com compostos orgânicos como o ácido oleico, macromoléculas, biomoléculas e polímeros; e inorgânicos: carbono e sílica (SABER; MOHAMED; ALJAAFARI, 2015; ROTCHARIN et al., 2019).

O uso de ácido oleico no revestimento do óxido de ferro atua como um surfactante. O grupo $-COOH$ possui afinidade com os átomos de ferro, com isso proporciona um aumento da adsorção de poluentes hidrofóbicos (SABER; MOHAMED; ALJAAFARI, 2015). Rotcharin et al. (2019) incorporaram ácido linoleico e palmítico em nanopartículas de magnetita pelo método de coprecipitação.

O tratamento de águas com óxidos de ferro nanoestruturados é um método promissor para a remoção de óleo em água devido à simplicidade operacional, ao baixo custo, à alta eficiência na remoção e recuperação térmica do óxido (SINGH et al., 2018; QIAO et al., 2019).

De acordo com Singh et al. (2018), os adsorventes à base de carbono, como grafeno e seus derivados, nanotubos de carbono, carvão ativado e biocarvão são, frequentemente, usados para remover metais pesados de soluções aquosas. Segundo Lu et al. (2007), as nanopartículas magnéticas como óxido de ferro podem ser incorporadas com carbono.

Adsorventes como nanotubos de carbono são altamente eficazes na adsorção de orgânicos e poluentes inorgânicos presentes na água. Esses adsorventes, quando na água, formam agregados ou aglomerados soltos, reduzindo assim a área da superfície (GUPTA; SALEH, 2013).

O carvão é um adsorvente à base de carbono que possui área superficial específica alta e com muitos poros. Com isso, a sua combinação com o óxido de ferro tende a fornecer materiais com magnetismo e alta capacidade de adsorção (JUNG et al., 2016). Entretanto, o carvão ativado não é adequado para grandes moléculas orgânicas como a maioria dos antibióticos e produtos farmacêuticos (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

Raj e Joy (2015) incorporaram carvão de casca de coco à magnetita por meio de coprecipitação. Nesse processo de síntese, a amônia foi adicionada à solução contendo Fe^{3+} , Fe^{2+} e carvão; essa mistura foi aquecida com o objetivo de facilitar a ligação de nanopartículas de óxido de ferro para funcionalidades de superfície do carvão. Antes da presença do carvão no óxido de ferro, a capacidade deste de adsorção era de 5,54 g/g de óleo. E com o carvão passou a ser de 7,65 g/g.

A funcionalização do carbono por nanopartículas magnéticas pode aumentar a eficiência e a reutilização do adsorvente. O método recomendado para incorporar carvão ao óxido é a coprecipitação. A incorporação de carvão no óxido de ferro é melhor do que o uso de polímeros ou sílica, por exemplo, devido à maior estabilidade química e térmica do carvão, em relação a esses materiais.

Tijani, Aqsha e Mahinpey (2016) estudaram o uso de três tipos de biomassa de palha (trigo, aveia e cevada) para adsorção de óleo, com o intuito de verificar a afinidade delas com o óleo, analisando o tamanho médio das partículas, revestimento da superfície. Observaram que os adsorventes apresentaram uma melhor capacidade de adsorção quando havia baixo teor de óleo na água destilada, sendo menor que 1g/g. Entretanto, quando foram testados os adsorventes na água do mar, a capacidade de adsorção foi um pouco maior, fator que pode estar relacionado à densidade da água. Com isso, a camada de óleo na superfície da água do mar era, provavelmente, mais fina que a apresentada na água destilada, devido à maior interação dipolar entre as moléculas de água. Assim, a área exposta de palha de aveia na água do mar foi superior à da água destilada, o que causou o aumento da capacidade de adsorção de misturas óleo/água do mar.

2.7.10 Carvão ativado

Os processos de adsorção que utilizam carvões ativados são bastante empregados, devido à versatilidade, eficiência e aos baixos custos de obtenção. Sabe-se também que muitos materiais precursores de carvões ativados são obtidos de rejeitos industriais, como casca de coco, resíduos de petróleo, ossos de animais e resíduos agroindustriais.

O carvão ativado é um material poroso, predominantemente amorfo. Possui como característica uma área superficial interna elevada, que pode variar de 60 a 1200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Essa característica advém da oxidação que é feita no material durante a produção, o que gera uma rede porosa que irá reter substâncias a serem adsorvidas. É um material

carbônico obtido através de um processo chamado de ativação, no qual se utilizam variedades de materiais carbônicos como fontes de materiais precursores.

Toda matéria carbonácea pode ser convertida em carvão ativado, porém, as propriedades finais destes materiais são diferentes, pois dependem da natureza da matéria-prima utilizada, além da natureza do agente de ativação, carbonização e condições dos processos aplicados.

A ativação do carvão pode ocorrer por via química ou física. A ativação física envolve a carbonização do material e a subsequente ativação em altas temperaturas, entre 800 e 1100 °C, sob fluxo de gases como vapor d'água, dióxido de carbono ou uma mistura desses gases. A ativação química geralmente ocorre em temperaturas mais baixas (400 a 900 °C), mas primeiro ocorre impregnação de agentes desidratantes, como cloreto férrico, cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio ao material ainda não pirolisado e, em seguida, ocorre a carbonização em atmosfera inerte (MORENO-PIRAJÁN, GIRALDO 2010; OLIVARES-MARÍN et al., 2012).

A ativação química produz um carvão de melhor qualidade, porém, a ativação física consome menos produtos químicos e, conseqüentemente, gera custos menores (RASHID et al., 2016).

Os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir retendo o adsorvato mais fortemente por quimissorção ou por troca iônica, principalmente dos íons H⁺. Os carvões ativados possuem uma grande quantidade de carbono e podem apresentar heteroátomos. O oxigênio é o heteroátomo mais comum nos poros do carvão que, juntamente com o hidrogênio, gera uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente. Os grupos carboxílicos, fenólicos e carbonilas caracterizam superfícies ácidas (LYUBCHIK et al., 2004).

A síntese e aplicação do carvão ativado magnético têm recebido considerável atenção nos últimos anos, em relação à combinação do magnetismo da magnetita com a alta capacidade de adsorção do carvão ativado (JUNG et al., 2016). Raj e Joy (2015) prepararam o carvão ativado por pirólise de cascas de coco e, em seguida, o incorporaram à magnetita por meio de coprecipitação.

Quando óxidos de ferro são incorporados com carvão ativado formam compósitos, aumentando a sua capacidade adsortiva e/ou catalítica.

2.7.10.1 Combinação de óxido de ferro com carvão de folha de mandioca

Uma alternativa de incorporação ao óxido de ferro é o carvão derivado da folha de mandioca. Não há estudos na literatura sobre esse tipo de carvão. De acordo com Byju et al. (2016), a mandioca (*Manihot esculenta*) é uma planta nativa da América do Sul que tem

uma enorme importância nutricional, pois sua raiz é uma das principais fontes de carboidratos. Porém, suas folhas não possuem destinação de uso. A mandioca é composta por cerca de 76% de raiz, 5% de folha, 8% de caule e 8% de rizoma (TIPPAYAWONG et al., 2017).

O Brasil, em 2018, produziu cerca de vinte milhões de toneladas de mandioca. A região do país que mais produziu foi a região sul e a menor foi a nordeste. O Brasil é o quarto país em produção de mandioca; em primeiro lugar está a Nigéria, seguida pela Tailândia e a Indonésia (IBGE, 2019). Após a colheita da mandioca, as raízes são coletadas e algumas hastes e caules são usados novamente na propagação adicional da colheita, enquanto a maior parte da massa verde é deixada no solo. Estima-se que cerca de quatro milhões de toneladas de resíduos de mandioca sejam obtidas anualmente (TIPPAYAWONG et al., 2017).

2.7.11 Óxido de ferro como adsorvente para a remoção de óleo

Poucos trabalhos foram realizados utilizando óxido de ferro para remoção de óleo e combustíveis. Al-Husaini et al. (2019) estudaram a síntese e caracterização de nanofibras membranosas de ultrafiltração (UF) incorporadas com nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) para tratamento eficaz da solução oleosa. Os resultados indicaram que os materiais desenvolvidos eliminaram 94,01% de óleo. Segundo os autores, a combinação de nanofibras membranosas com óxido de ferro é vantajosa para o meio ambiente e remediação, principalmente para a purificação de águas residuais oleosas.

Karthick et al. (2019) realizaram um estudo sobre a remediação de solos desérticos, costeiros e argilosos contaminados com diesel por espumas surfactantes aquosas de alquilpoliglucosídeo fosfato (APG-Ph) estabilizadas por nanopartículas de ferro. Materiais porosos com super-hidrofobicidade e superoleofilicidade são bons candidatos para a adsorção de óleo e separação óleo/água.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, N. H.; SHAMELI, K.; ABDULLAH, E. C.; ABDULLAH, L. C. T Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 538-568, 2019.

AGARWAL, A. K.; GUPTA, J. G.; DHAR, A. Potential and challenges for large-scale application of biodiesel in automotive sector. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 113-149, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução Nº 65, de 9 de dezembro de 2011. Regulamenta as especificações dos óleos diesel de uso rodoviário **Diário Oficial da União**, Brasília - DF 12 de dezembro de 2011. 2011. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2011/dezembro&item=ramp-65--2011>. Acesso em: 20 set. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019**. Rio de Janeiro: ANP, 2019a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Notícias. **Óleo diesel passa a conter mínimo de 11% de biodiesel a partir de 1º de setembro**. 2019b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/5298-oleo-diesel-passa-a-conter-minimo-de-11-de-biodiesel-a-partir-de-1-de-setembro>. Acesso em: 20 set. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2016. Rio de Janeiro: ANP, 2016a.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Óleo Diesel**. 2016b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>. Acesso em: 10 fev. 2019.

AJMAL, Z.; USMAN, M.; KISITO, S.; LU, J.; DONG, R.; WU, S. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 528, p.145-155, 2018.

ALAMERI, K.; GIWA, A.; YOUSEF, L.; ALRAEESI, A.; TAHER, H. Sorption and removal of crude oil spills from seawater using peat-derived biochar: An optimization study. **Journal of Environmental Management**, v. 250, 2019.

AL-HUSAINI, I. S.; YUSOFF, A. R. M.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F.; AL-ABRI, M. Z.; AL-GHAFRI, B.N.; WIRZAL, M.D.H. Fabrication of polyethersulfone electrospun nanofibrous membranes incorporated with hydrous manganese dioxide for enhanced ultrafiltration of oily solution. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 205-214, 2019.

ALMEDA, R.; COSGROVE, S.; BUSKEY, E.J. Oil spills and dispersants can cause the initiation of potentially harmful dinoflagellate blooms ("red tides"). **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 5718-5724, 2018.

ALMEDA, R.; HYATT, C.; BUSKEY, E.J. 2014. Toxicity of dispersant Corexit 9500A and crude oil to marine microzooplankton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 76-85, 2014.

AMBIENTE BRASIL. **Principais acidentes com petróleo e derivados no Brasil**. Disponível em: https://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/acidentes_ambientais/principais_acidentes_com_petroleo_e_derivados_no_brasil.html. Acesso em: 20 mar. 2019.

ARIAS, L.; PESSAN, J.; VIEIRA, A.; LIMA, T.; DELBEM, A.; MONTEIRO, D. Iron oxide nanoparticles for biomedical applications: a perspective on synthesis, drugs, antimicrobial activity, and toxicity, **Antibiotics**, v. 7, p. 1-32, 2018.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL DO BRASIL - APROBIO. **Biodiesel**. A (R)evolução nas mãos do Brasil. São Paulo: APROBIO, 2015.

AZIZIAN, S.; KHOSRAVI, M. Advanced oil spill decontamination techniques. **Interface Science and Technology**, p. 283–332, 2019.

BALLESTEROS, R.; MONEDERO, E.; GUILLÉN-FLORES, J. Determination of aldehydes and ketones with high atmospheric reactivity on diesel exhaust using a biofuel from animal fats. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 2690-2698, 2011.

BAMGBOSE, I.; ANDERSON, T.A. Phytotoxicity of three plant-based biodiesels, unmodified castor oil, and Diesel fuel to alfalfa (*Medicago sativa* L.), lettuce (*Lactuca sativa* L.), radish (*Raphanus sativus*), and wheatgrass (*Triticum aestivum*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 268-274, 2015.

BELAND, L.P.; OLOOMI, S. Environmental disaster, pollution and infant health: Evidence from the Deepwater Horizon oil spill. **Journal of Environmental Economics and Management**, v. 98, 2019.

BHARDWAJ, N.; BHASKARWAR, A.N. A review on sorbent devices for oil-spill control. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1758-1771, 2018.

BHATNAGAR, A., SILLANPAA, M., WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 244–271, 2015.

BIODIESELBR. **Bitrem carregado com biodiesel tomba no RS e polui arroio**. 2011. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/acidente/bitrem-biodiesel-tomba-polui-arroio-091111.html>. Acesso em: 11 fev. 2019.

BIODIESELBR. **Carreta carregada de biodiesel tomba em Pimenta Bueno (RO)**. 2015. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/acidente/carreta-carregada-biodiesel-tomba-pimenta-bueno-ro-140715.htm>. Acesso em: 10 fev. 2019.

BIODIESELBR. **Oleoplan monitora arroio atingido por vazamento de biodiesel**. 2013. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/meioambiente/natureza/audio-oleoplan-monitora-arroio-vazamento-biodiesel-120313.htm>. Acesso em: 10 fev. 2019.

BIODIESELBR. **Risco no transporte rodoviário do Brasil**. 2012b. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/revista/028/transporte-de-risco.htm>. Acesso em: 10 fev. de 2019.

BIODIESELBR. Transportadora é multada em R\$ 50 mil por derramamento de biodiesel. 2012a. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/acidente/transportadora-multada-derramamento-biodiesel-250712.htm>. Acesso em: 10 fev. de 2019

BRASIL Lei nº 11.116, de 18 de maio de 2005. Dispõe sobre o Registro Especial, na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda, de produtor ou importador de biodiesel e sobre a incidência da Contribuição para o PIS/Pasep e da Cofins sobre as receitas decorrentes da venda desse produto. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11116.htm. Acesso em: 11 fev. de 2019.

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm. Acesso em: 11 fev. 2019.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm. Acesso em: 20 fev. 2019.

BULLOCK, R. J.; PERKINS, R. A.; AGGARWAL, S. In-situ burning with chemical herders for Arctic oil spill response: Meta-analysis and review. **Science of The Total Environment**, v. 675, p. 705-716, 2019.

BYJU, G.; NEDUNCHEZHIAN, M.; HRIDYA, A.C.; SOMAN, S. Site-specific nutrient management for cassava in southern India. **Agronomy Journal**, v. 108, p. 830–840, 2016.

BYUN, M.; WANG, J.; LIN, Z. Massively ordered microstructures composed of magnetic nanoparticles. **Journal of Physics. Condensed Matter**, v. 21, 2009.

CASANOVA, M. C. R. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CÉSAR, A. S.; CONEJERO, M. A.; RIBEIRO, E. C. B.; BATALHA, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1-11, 2019.

CESSA, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHEN, J.; ZHANG, W.; WAN, Z.; LI, S.; HUANG, T.; FEI, Y. Oil spills from global tankers: Status review and future governance. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 20–32, 2019.

CHENG, Z.; ZHANG, X.; KENNES, C.; CHEN, J.; CHEN, D.; YE, J.; ZHANG, S.; DIONYSIOU, D. D. Differences of cell surface characteristics between the bacterium *Pseudomonas veronii* and fungus *Ophiostoma stenoceras* and their different adsorption properties to hydrophobic organic compounds. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 2095-2106, 2019.

- CHERKASOV, N. Liquid-phase adsorption: Common problems and how we could do better. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, 2019.
- CHILVERS, B. L.; FINLAYSON, G.; ASHWELL, D.; LOW, S. I.; MORGAN, K. J.; PEARSON, H. E. Is the way an oil spill response is reported in the media important for the final perception of the clean-up? **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, p. 257-261, 2016.
- CHIRAYIL, C. J.; ABRAHAM, J.; MISHRA, R. K.; GEORGE, S. C.; THOMAS, S. Instrumental techniques for the characterization of nanoparticles. In: THOMAS, S.; THOMAS, R.; ZACHARIAH, A.; KUMAR, R. **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization**. Netherlands: Elsevier, 2017. Cap 1, p. 1-36.
- CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene - family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 204, p. 35-56, 2014.
- CORNELL, R. M.; SHWERTMANN, U. **The iron oxides: structures, properties, reactions, occurrences and uses**. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- DAS, R.; ALI, M. E.; HAMID, S. B. A.; RAMAKRISHNA, S.; CHOWDHURY, Z. Z. Carbon nanotube membranes for water purification: a bright future in water desalination. **Desalination**, v. 336, p. 97-109, 2014.
- DEEPAK, F. L.; BANOBRE-L, M.; CARBÓ-ARGIBAY, E.; CERQUEIRA, M. F.; PIÑEIRO-REDONDO, Y.; RIVAS, J.; THOMPSON, C. M.; KAMALI, S.; RODRÍGUEZ-ABREU, C.; KOVNIR, K.; KOLEN'KO, Y. V. A systematic study of the structural and magnetic properties of Mn-, Co-, and Ni-doped colloidal magnetite nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 11947-11957, 2015.
- DEPARTAMENT OF ECOLOGY STATE OF WASHINGTON. **Source of mystery spill in Columbia River found**. Fueling business helped find its own leaking underground pipes. 2017. Disponível em: <http://www.ecy.wa.gov/news/2017/030.html>. Acesso em: 11 fev. 2019.
- DHEYAB, M. A.; AZIZ, A. A.; JAMEEL, M. S.; NOQTA, O. A.; MEHRDEL, B. Synthesis and coating methods of biocompatible iron oxide/gold nanoparticle and nanocomposite for biomedical applications. **Chinese Journal of Physics**, v. 64, p. 305-325, 2020.
- DOSHI, B.; SILLANPÄÄ, M.; KALLIOLA, S. A review of bio-based materials for oil spill treatment. **Water Research**, v. 135, p. 262-277, 2018.
- EGRES, A. G.; HATJE, V.; GALLUCCI, F.; MACHADO, M. E.; BARROS, F. Effects of an experimental oil spill on the structure and function of benthic assemblages with different history of exposure to oil perturbation. **Marine Environmental Research**, v. 152, 2019.
- ERTAN, A.; CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**, v. 34, p. 2146-2154, 2014.
- FAHID, M.; ARSLAN, M.; SHABIR, G.; YOUNUS, S.; YASMEEN, T.; RIZWAN, M.; SIDDIQUE, K.; AHMAD, S.R.; TAHSEEN, R.; IQBAL, S.; ALI, S.; AFZAL, M. Phragmites australis in combination with hydrocarbons degrading bacteria is a suitable option for remediation of diesel-contaminated water in floating wetlands. **Chemosphere**, v. 240, 2019.
- FATHI, F.; SADJADI, M.S.; FARHADYAR, N. Simple method for surface modification of iron oxide nanoparticles with silica and gold. **International Journal of Biomedical Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, p. 299-306, 2017.

FERNÁNDEZ-ÁLVAREZ, P.; VILA, J.; GARRIDO, J.M.; GRIFOLL, M.; FEIJOO, G.; LEMA, J.M. Evaluation of biodiesel as bioremediation agent for the treatment of the shore affected by the heavy oil spill of the Prestige. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 914-922, 2007.

FINGAS, M. Physical spill countermeasures. **Oil Spill Science and Technology**. Netherlands: Elsevier, 2011. Cap. 12, p. 303-337.

FRANCISQUINI, E; SCHOENMAKER, J; SOUZA, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas Aplicações. **Química supramolecular e nanotecnologia** São Paulo: 2015.

FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; CARVALHO, T. E. M.; GRACIANO, J. E. A. Zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite: Synthesis and application as an adsorbent for removal of contaminants from aqueous solution. **Zeolites Synth Chemistry Applied**, p. 1-34, 2012.

GE, Y. L.; ZHANG, Y. F.; YANG, Y.; XIE, S.; LIU, Y.; MARUYAMA, T.; DENG, Z. Y.; ZHAO, X. Enhanced adsorption and catalytic degradation of organic dyes by nanometer iron oxide anchored to single-wall carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 488, p. 813-826, 2019.

GHAZALI, W. N.; MAMAT, R.; MASJUKI, H. H.; NAJA, G. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 585–602, 2015.

GORCHAROENWAT, P.; PIYATIRATITIVORAKUL, S.; PUANGLARP, N.; PENGPRECHA, S. Effect of water soluble fractions of diesel and biodiesel on larvae of the giant freshwater prawn, *macrobrachium rosenbergii*, under different thermal conditions. **Walailak Journal of Science and Technology**, v. 14, p. 837–848, 2017.

GRUSKIENE, R.; KRIVOROTOVA, T.; STANEVICIENE, R.; RATAUTAS, D.; SERVIENE, E.; SEREIKAITE, J. Preparation and characterization of iron oxide magnetic nanoparticles functionalized by nisin. **Colloids Surf B Biointerfaces**, v. 169, p.126-134, 2018.

GU, H.; ZHOU, X.; LYU, S.; PAN, D.; DONG, M.; WU, S.; DING, T.; WEI, X.; SEOK, I.; WEI, S.; GUO, Z. Magnetic nanocellulose-magnetite aerogel for easy oil adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 560, p. 849-856, 2020.

GUARDIA, P.; LABARTA, A.; BATLLE, X. Tuning the size, the shape, and the magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 390–396, 2011.

GUPTA, V. K.; SALEH, T. A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene —an overview. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 2828-2843, 2013.

HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHIO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445-465, 2017.

HOEKMAN, S.K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 143-169, 2012.

HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B.; ZHANG, W.; LV, L.; ZHANG, Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, p. 317-331, 2012.

HURLEY, K. R.; RING, H. L.; ETHERIDGE, M.; ZHANG, J.; GAO, Z.; SHAO, Q.; KLEIN, N. D.; SZLAG, V. M.; CHUNG, C.; REINEKE, T. M.; GARWOOD, M.; BISCOF, J. C.; HAYNES, C. L. Predictable heating and positive MRI contrast from a mesoporous silicacoated iron oxide nanoparticle. **Molecular pharmaceutics**, v. 13, p. 2172-2183, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>. Acesso em: 27 fev. 2019.

IRAM, M., GUO, C., GUAN, Y., ISHFAQ, A., LIU, H. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 1039–1050, 2010.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita. Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JUNG, K. W.; CHOI, B. H.; JEONG, T. U.; AHN, K. H. Facile synthesis of magnetic biochar/Fe₃O₄ nanocomposites using electro-magnetization technique and its application on the removal of acid orange 7 from aqueous media. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 672-676, 2016.

KARTHICK, A.; ROY, B.; CHATTOPADHYAY, P. A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil. **Journal of Environmental Management**, v. 243, p. 187-205, 2019.

KHARE, N.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A.K. Graphene coated iron oxide (GCIO) nanoparticles as efficient adsorbent for removal of chromium ions: Preparation, characterization and batch adsorption studies. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 148-162, 2018.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36-59, 2017.

KOLLO, M.; LAANEARU, J.; TABRI, K. Hydraulic modelling of oil spill through submerged orifices in damaged ship hulls. **Ocean Engineering**, v. 130, p. 385-397, 2017.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L.V.; MULLER, R.N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 2064-2110, 2008.

LI, Q.; KARTIKOWATI, C. W.; HORIE, S.; OGI, T.; IWAKI, T.; OKUYAMA, K. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 7, p. 9894, 2017.

LI, Y.; HUANG, H.; SHUAI, J.; ZHAO, J.; SU, B. Experimental study of continuously released liquid fuel spill fires on land and water in a channel. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 52, p. 21–28, 2018.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SHUTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International**, v. 46, p. 1222-1244, 2007.

LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; FONSECA, I. M.; LYUBCHIK, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 242, p. 151-158, 2004

MITRE, T. K.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 17, p. 129-136, 2012.

MOREL, M. J.; MOSQUERA, E.; SÁEZ, P. Surface modification and polymerization on iron oxide nanoparticles obtained from mineral magnetite. **Surfaces and Interfaces**, v. 17, 2019.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Adsorption of copper from aqueous solution by activated carbons obtained by pyrolysis of cassava peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p. 188–193, 2010.

MOSER, B. R.; VAUGHN, S. F. Evaluation of alkylesters from *Camelina sativa* oil as biodiesel and as blend component in ultra low-sulfur diesel fuel. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 646–653, 2010.

MOTTA, F. L.; STOYANOV, S. R.; SOARES, J. B. P. Development and application of an amylopectin-*graft*-poly(methyl acrylate) solidifier for rapid and efficient containment and recovery of heavy oil spills in aqueous environments. **Chemosphere**, v. 236, 2019.

MÜLLER, J. B.; MELEGARI, S. P.; PERREAULT, F.; MATIAS, W. G. Comparative assessment of acute and chronic ecotoxicity of water soluble fractions of diesel and biodiesel on *Daphnia magna* and *Aliivibrio fischeri*. **Chemosphere**, v. 221, p. 640-646, 2019.

NGARMKAM, W.; SIRISATHITKUL, C.; PHALAKORNKULE, C. Magnetic composite prepared from palm shell-based carbon and application for recovery of residual oil from POME. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 472–479, 2011.

NGUYEN, D. D.; TAI, N. H.; LEE, S. B.; KUO, W. S. Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7908-7912, 2012.

NIZAMUDDIN, S.; SIDDIQUI, M. T. H.; MUBARAK, N. M.; BALOCH, H. A.; ABDULLAH, E. C.; MAZARI, S. A.; GRIFFIN, G. J.; SRINIVASAN, M. P.; TANKSALE, A. Iron oxide nanomaterials for the removal of heavy metals and dyes from wastewater. **Nanoscale materials in water purification**. Netherland: Elsevier, 2019. Cap 17, p. 447-472,

OIL SPILL SOLUTIONS. **Diesel leak into Nilwala River causes disruption of water supply**. 2016. Disponível em: <http://www.oilspillsolutions.co.uk/diesel-leak-into-nilwala-river-causes-disruption-of-water-supply/>. Acesso em: 10 fev. de 2019.

OLIVARES-MARÍN, M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; MACÍAS-GARCÍA, A.; GÓMEZ-SERRANO, V. Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonization with H₂SO₄. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 131-137, 2012.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123-130, 2013.

ÖZTÜRK, E. Performance, emissions, combustion and injection characteristics of a diesel engine fuelled with canola oil–hazelnut soap stock biodiesel mixture. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 183-191, 2015.

PANG, S.C.; CHIN, S.F.; ANDERSON, M.A. Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of pH and redox potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 94-101, 2007.

PARINOS, C.; HATZIANESTIS, I.; CHOURDAKI, S.; PLAKIDI, E.; GOGOU, A. Imprint and short-term fate of the Agia Zoni II tanker oil spill on the marine ecosystem of Saronikos Gulf. **Science of the Total Environment**, v. 693, 2019.

PARK, D.; YUN, Y. S.; PARK, J. M. The past, present, and future trends of biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 15, p. 86-102, 2010.

PINTO, J.; ATHANASSIOU, A.; FRAGOULI, S. Surface modification of polymeric foams for oil spills remediation. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 872-889, 2018.

PRABOWO, A.R.; BAE, D.M. Environmental risk of maritime territory subjected to accidental phenomena: Correlation of oil spill and ship grounding in the Exxon Valdez's case. **Results in Engineering**, v. 4, 2019.

PRADEEP, T.; ANSHUP. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 6441–6478, 2009.

QIAO, K.; WIJUN, T.; JIE, B.; LIANG, W.; JING, Z.; ZHAOTANG, D.; XIAOXI, G. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 227-236, 2019.

RAHSEPAR, S.; SMIT, M. P. J.; MURK, A. J.; RIJNAARTS, H. H. M.; LANGENHOFF, A. A. M. Chemical dispersants: oil biodegradation friend or foe? **Marine Pollution Bulletin**, v. 108, p. 113-119, 2016.

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, p. 2068-2075, 2015.

RAMOS, D. T.; LAZZARIN, H. S. C.; ALVAREZ, P.; VOGEL, J. J.; FERNANDES, T. M.; ROSÁRIO, M.; CORSEUIL, H. X. Biodiesel presence in the source zone hinders aromatic hydrocarbons attenuation in a B20-contaminated groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 193, p. 48-53, 2016.

RAMRAKHIANI, L.; MAJUMDER, R.; KHOWALA, S. Removal of hexavalent chromium by heat inactivated fungal biomass of *Termitomyces clypeatus*: surface characterization and mechanism of biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1060-1068, 2011.

RASHID, R. A.; JAWAD, A. H.; ISHAK, M. A. M.; KASIM, N. N. KOH-activated carbon developed from biomass waste: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene blue uptake. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 27226-27236, 2016.

RIZK, H. E.; EL-HEFNY, N. E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from polyol medium for sorption and selective separation of Pd(II) from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 812, 2020.

ROCA, A.G.; GUTIÉRREZ, L.; GAVILÁN, H.; BROLLO, M.E.F.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; DEL PUERTO MORALES, M. Design strategies for shape-controlled magnetic iron oxide nanoparticles. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 138, p. 68-104, jan. 2019.

ROTCHARIN, S.; WANCHANTHUEK, R.; RADCHATAWEDCHAKOON, W.; SAKEE, U. et al., 2019. Simple continuous flow synthesis of linoleic and palmitic acid-coated magnetite nanoparticles. *Surface and Interfaces*, v. 17, 2019.

SABER, O.; MOHAMED, N. H.; ALJAAFARI, A. Synthesis of magnetic nanoparticles and nanosheets for oil spill removal. **Nanoscience e Nanotechnology**, v. 5, p. 32-43, 2015.

SADEGH, H.; ALI GOMAA, A. M.; GUPTA, V. K.; MAKHLOUF, A. S. H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R.; NADAGOUDA, M. N.; SILLANPÄÄ, M.; MEGIEL, E. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. **Journal of Nanostructure in Chemistry**. v. 7, p. 1–14, 2017.

SANTHOSH, C.; MALATHI, A.; DHANESHVAR, E.; BHATNAGAR, A.; GRACE, A.N.; MADHAVAN, J. Iron Oxide Nanomaterials for Water Purification. **Nanoscale Materials in Water Purification**. Netherland: Elsevier, 2019. Cap 16, p. 431-446.

SARDI, A. E.; RENAUD, P. E.; MORAIS, G.C.; MARTINS, C. C.. DA CUNHA LANA, P.; CAMUS, L. Effects of an in situ diesel oil spill on oxidative stress in the clam *Anomalocardia flexuosa*. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 891–901, 2017.

SARKHEIL, H.; TAVAKOLI, J.; BEHNOOD, R. Oil by-product removal from aqueous solution using sugarcane bagasse as absorbent. **International Journal of Emerging Science and Engineering**, v. 2, p. 48–52, 2014.

SAWISAI, R.; WANCHANTHUEK, R.; RADCHATAWEDCHAKOON, W.; SAKEE, U. Simple continuous flow synthesis of linoleic and palmitic acid-coated magnetite nanoparticles. **Surfaces and Interfaces**, v. 17, 2019.

SHABIR, F.; SULTAN, M.; MIYAZAKI, T.; SAHA, B. B.; ASKALANY, A.; ALI, I.; ZHOU, Y.; AHMAD, R.; SHAMSHIRI, R. R. Recent updates on the adsorption capacities of adsorbent-adsorbate pairs for heat transformation applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, 2020.

SHAHID, M. K.; CHOI, Y. Characterization and application of magnetite particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2019.

SHI, W.; LI, J.; HE, B.; YAN, F.; CUI, Z.; WU, K.; LIN, L.; QIAN, X.; CHENG, Y. Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 316-322, 2013.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of Maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74-81, 2017.

SIMECEK-BEATTY, D.; LEHR, W.J. Extended oil spill spreading with Langmuir circulation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 122, p. 226-235, 2017.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: a review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187-240, 2018.

SIVAGAMI, K.; ANAND, D.; DIVYAPRIYA, G.; NAMBI, I. Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 340-349, 2019.

SONG, B.; ZHU, J.; FAN, H. Magnetic fibrous sorbent for remote and efficient oil adsorption. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, p. 159-164, 2017.

SU, H.; YE, Z.; HMIDI, N. High-performance iron oxide–graphene oxide nanocomposite adsorbents for arsenic removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p.161-172, 2017.

SUPPIAH, D. D.; HAMID, S. B. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 414, p. 204-208, 2016.

TIJANI, M. M.; AQSHA, A.; MAHINPEY, N. Development of oil-spill sorbent from straw biomass waste. Experiments and modeling studies. **Journal of Environmental Management**, v. 171, 166–176, 2016.

TIPPAYAWONG, N.; RERKKRIANGKRAI, P.; AGGARANGSI, P.; PATTIYA, A. Biochar production from cassava rhizome in a semi-continuous carbonization system. **Energy Procedia**, v. 141, p. 109–113, 2017.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, p. 397–415, 2008.

WU, W.; WU, Z.; YU, T.; JIANG, C.; KIM, W. S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, 2015.

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; SAMPAIO, L. C.; MACEDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, p. 210-217, 2004.

YU, L.; HAO, G.; GU, J.; ZHOU, S.; ZHANG, N.; JIANG, W. Fe₃O₄/PS magnetic nanoparticles. Synthesis, characterization and their application as sorbents of oil from waste water. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 394, p. 14-21, 2015.

ZHANG, B.; LI, Y.; WU, T.; SUN, D.; CHEN, W.; ZHOU, X. Magnetic iron oxide/graphene oxide nanocomposites: Formation and interaction mechanism for efficient removal of methylene blue and p-tert-butylphenol from aqueous solution. **Materials. Chemistry and Physics**, v. 205, p. 240–252, 2017a.

ZHANG, C.; LI, Y.; WANG, T.J.; JIANG, Y.; FOK, J. Synthesis and properties of a high-capacity iron oxide adsorbent for fluoride removal from drinking water. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 272-281, 2017b.

ZHANG, T.; LI, Z.; LV, Y.; LIU, Y.; YANG, D.; LI, Q.; QIU, F. Recent progress and future prospects of oil-absorbing materials. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 1282-1295, 2018.

ZHOU, S.; ZHANG, D.; WANG, H.; LI, X. A modified BET equation to investigate supercritical methane adsorption mechanisms in shale. **Marine and Petroleum Geology**, v. 105, p. 284-292, 2019.

ZHU, Y.; WANG, W.; YU, H.; WANG, A. Preparation of porous adsorbent via pickering emulsion template for water treatment: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 88, p. 217-236, 2020.

ARTIGO 1 – INTERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO COM DIESEL E BIODIESEL

RESUMO

As aplicações das nanopartículas vêm se ampliando nos últimos anos e entre elas têm-se materiais como o óxido de ferro nanoparticulado. Sua utilização possui algumas vantagens em relação a outros materiais, como: facilidade de síntese, magnetismo, baixa toxicidade, alta capacidade de adsorção e baixo custo. Sua propriedade magnética torna o uso desse material como adsorvente de fármacos, poluentes, corantes e óleos muito atraente, pois facilita o transporte e a recuperação dos materiais dos meios nos quais foram dispostos. Com isso, há pesquisas com nanopartículas magnéticas para o tratamento de águas naturais e residuais. Neste trabalho, objetivou-se verificar o comportamento do adsorvente óxido de ferro (Fe_3O_4) com adsorvatos diesel com 8% de biodiesel (B8) e biodiesel puro (B100) de óleo de soja. Esses dois combustíveis foram escolhidos pelo fato de serem ainda muito utilizados no Brasil. A capacidade de adsorção foi analisada por técnicas como Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA). Os resultados indicam que o biodiesel possui maior tendência a ser adsorvido pelo óxido de ferro do que o diesel, indicando que o adsorvente pode ser aplicado em tratamento de águas contaminadas por esse biocombustível. Este é o primeiro trabalho que analisa a interação do óxido de ferro comercial, sem a incorporação de outro composto com o diesel e o biodiesel.

Palavras-chave: Adsorvente, biocombustível, magnetita, tratamento.

INTERACTION OF IRON OXIDE NANOPARTICLES WITH DIESEL AND BIODIESEL

ABSTRACT

The different applications of nanoparticles have been expanding in recent years, among which there are materials such as nanoparticulate iron oxide. Its use has some advantages in comparison to other materials, among them: ease of synthesis, magnetism, low toxicity, high adsorption capacity, and low cost. Its magnetic characteristic makes this material a good choice as an adsorbent for drugs, pollutants, dyes, and oils, as it facilitates both transportation and recovery of materials from the media in which they were disposed. Thus, research with magnetic nanoparticles for the treatment of natural water and wastewater has been conducted. The aim of this work was to verify the behavior of the iron oxide adsorbent (Fe_3O_4) with diesel adsorbates with 8% biodiesel (B8) and pure biodiesel (B100) produced from soybean oil. These two fuels were chosen because they are still widely used in Brazil. The adsorption capacity was analyzed using techniques such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The results indicate that biodiesel has a greater tendency to be adsorbed by iron oxide than diesel, indicating that the adsorbent can be applied in the treatment of water contaminated by the former biofuel. This is the first work to analyze the interaction of commercial iron oxide, without incorporation of any other compound with diesel and biodiesel.

Keywords: Adsorbent, biofuel, magnetite, treatment.

1 INTRODUÇÃO

A preservação da água é uma preocupação mundial, principalmente devido ao aumento do consumo pelo crescimento populacional. Diariamente, grandes quantidades de água são contaminadas, por diversos agentes poluidores, gerando grandes preocupações associadas à necessidade de remoção de fármacos, cafeína, petróleo, óleo diesel e biodiesel desses corpos d'água, o que tem se tornado cada vez mais comum (AMBROSIO et al., 2017; ABDULLAH et al., 2019; MARTINEZ-BOUETA; SIMEONIDIS, 2019).

A contaminação da água por meio de óleo não é um problema recente, pois essa situação é recorrente nos campos petrolíferos. Sabe-se que o óleo é uma mistura de compostos orgânicos que incluem benzeno, tolueno e fenóis, entre outros. Tais compostos, ao entrarem em contato com a água, podem ser dissolvidos ou dispersos no meio, contaminando grande volume de água.

Diferentes técnicas são utilizadas para o tratamento de água contaminada com óleo: coagulação, floculação, sedimentação, osmose reversa, filtração (ultra e micro), flotação, tratamento biológico, eletrocoagulação e processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton e ozônio). As desvantagens de alguns processos estão relacionadas à baixa eficácia na remoção, ao alto custo, à alta demanda de energia e, em alguns casos, à adição de substâncias químicas potencialmente tóxicas para o meio ambiente (SINGH et al., 2018).

Uma alternativa de tratamento é o uso de adsorventes para remoção dos contaminantes (QIAO et al., 2019; BHATERIA, SINGH et al., 2019). A adsorção consiste em um processo de transferência de massa, em que sólidos são capazes de concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a remoção dos componentes desses fluidos. O composto que se acumula na interface do material é chamado de adsorvato e a superfície sólida na qual ele se acumula, de adsorvente (AJMAL et al., 2018; SINGH et al., 2018). O adsorvente a ser utilizado para remoção depende de fatores como: o tipo do poluente, a disponibilidade e o custo da aplicação do adsorvente, além de características como: área, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes e a hidrofobicidade. As principais características presentes em um adsorvente aplicado à adsorção de óleo são: alta hidrofobicidade e alta porosidade (ZHANG et al., 2014).

Nanomateriais são partículas e agregados que possuem tamanhos entre 1 a 100 nm. Entre esses materiais encontra-se o óxido de ferro, o qual tem sido objeto de estudos como adsorvente (CORNELL; SHWERTMANN, 2003). As nanopartículas como o óxido de ferro podem ser obtidas por diferentes métodos, como: eletroquímicos, decomposição térmica, síntese hidrotérmica, microemulsão, decomposição-precipitação, coprecipitação, deposição

química a vapor e a impregnação (ABDULLAH et al., 2019). O óxido de ferro nanoparticulado é facilmente adquirido no mercado e possui baixo preço. Esse nanomaterial possui propriedades magnéticas e, mesmo sendo utilizado no formato de pó, é possível uma fácil reciclagem com um campo magnético externo; além disso, pode ser induzido a se movimentar para a região poluída.

O uso do óxido de ferro tem sido objeto de estudo por diversos autores (QIAO et al., 2019), principalmente em combinações com algum outro composto ou substância, com o objetivo de melhorar as características físicas do adsorvente e, conseqüentemente, melhorar a capacidade de adsorção. Gruskiene et al. (2018) realizaram a combinação de óxido de ferro com nisina, Zhang et al. (2017) trataram o óxido de ferro com etanol e Khare, Bajpai e Bajpai (2018) revestiram partículas de óxido de ferro com grafeno e o utilizaram como adsorvente de íons cromo. Su, Ye e Hmidi (2017) também revestiram o óxido de ferro com grafeno para remoção de arsênio e Raj e Joy (2015) ativaram óxido de ferro com carbono para a remoção de óleo em água.

O tratamento de águas com óxidos de ferro nanoestruturados é um método promissor para a remoção de óleo em água, devido à simplicidade do processo, ao baixo custo operacional, alta eficiência na remoção e recuperação térmica do óxido (Singh et al., 2018, QIAO et al., 2019). Considerando-se que o uso mundial de combustíveis tem uma etapa de transporte marítimo, rodoviário, ferroviário ou por dutos, e que eventuais derramamentos desses combustíveis no meio ambiente podem ser de difícil tratamento, nesta pesquisa, objetiva-se avaliar a adsorção do diesel comercial brasileiro (B8), que contém 8% de biodiesel e biodiesel puro (B100), com o adsorvente óxido de ferro magnetita (Fe_3O_4) e verificar a viabilidade do processo de tratamento.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 1 estão representados, de forma simplificada em fluxograma, os materiais e métodos utilizados no atual trabalho.

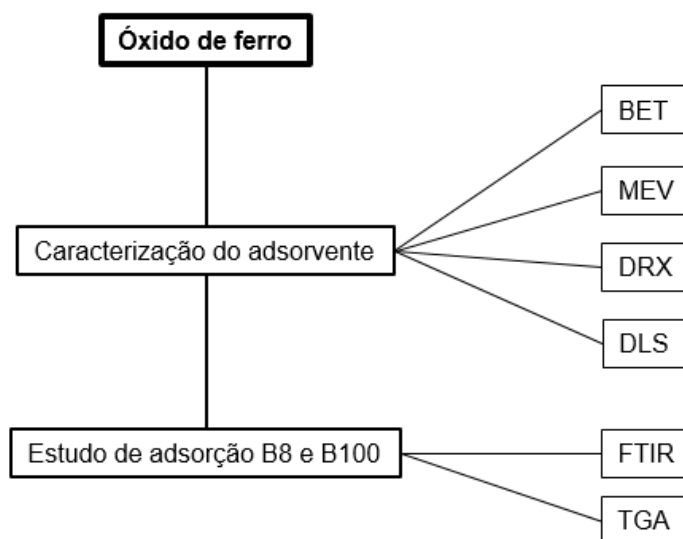


Figura 1 Fluxograma das etapas no desenvolvimento do projeto estudo da interação do B8 e B100 com o óxido de ferro.

2.1 Materiais usados

Foi utilizado o óxido de ferro comercial com o objetivo de tornar o processo aplicável em grande escala. O biodiesel (B100) metílico de óleo de soja e a mistura biodiesel/diesel (B8) foram adquiridos em distribuidora de combustíveis da cidade de Cascavel - Paraná.

2.2 Caracterização do óxido de ferro

2.2.1 Fisissorção de nitrogênio

Foram determinados o tamanho, o volume e área específica do óxido de ferro, utilizando o equipamento Quantachmore, modelo Nova 2000, na Universidade Federal do

Paraná, *campus* de Palotina - PR. As amostras foram submetidas a pré-tratamento em temperatura de 150 °C por 3 horas sob vácuo; a medição foi efetuada por sorção de gás nitrogênio.

2.2.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada para determinação da composição química de amostras. Nesta pesquisa, foi utilizado um equipamento da marca BRUKER e modelo D2 PHASER, composto por um difratômetro de pó com um gerador de raios X convencional. As nanopartículas em pó foram compactadas sobre uma lâmina de acrílico em uma área de 4,90 cm² e o feixe de raios X difratado foi registrado por um detector de cintilação. A varredura angular compreendeu o intervalo de 5° a 40° com passos de 0,0506° a cada 2,0 segundos. Durante o tempo de medida, o difratômetro foi mantido nas condições de 30 kV e 10 mA.

2.2.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi realizada a 31 °C, utilizando um analisador de tamanho de partículas Nanoptic90 (da Bettersize), com comprimento de onda de 635 nm e ângulo de espalhamento de 90°. Antes da análise, as amostras de óxido de ferro foram diluídas com ácido acético a 2% e submetidas a um tempo de 48 horas de agitação e 5 minutos de banho por ultrassom.

2.3 Caracterização do diesel e biodiesel

O biodiesel utilizado neste estudo é de óleo de soja, pois, atualmente, é a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil. De acordo com César et al. (2019), as duas vantagens da utilização do óleo de soja estão associadas à capacidade de atender a demanda doméstica por biodiesel e possuir preços competitivos, em relação às demais matérias-primas. A mistura de biodiesel ao diesel utilizada foi de 8% e a expectativa é que ocorra um aumento gradual até 20% em 2023 (ANP, 2018). Esse percentual tende a aumentar, pois a presença do governo tem sido marcante como indutor e regulador da produção de biodiesel no Brasil (RIBEIRO et al., 2018).

As análises físico-químicas: Índice de acidez (IA) e viscosidade foram realizadas previamente ao diesel e ao biodiesel, em duplicata. Essas caracterizações foram realizadas

no Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em Cascavel - PR, e foram baseadas nas normas estabelecidas pela Resolução N° 45, de 25 de agosto de 2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP, 2014).

O IA é definido pela massa de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar 1,0 g dos ácidos graxos livres da amostra. Para a determinação foram pesados 2 g de amostra num frasco de Erlenmeyer e, em seguida, foram adicionados 25 mL de éter-etanol (2:1) e duas gotas de indicador fenolftaleína. As amostras foram tituladas com solução de NaOH 0,1 M, até o aparecimento de cor-de-rosa. Para o cálculo do IA, utilizou-se a Equação 1.

$$IA = \frac{V \times F \times M \times 5,61}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

em que:

IA = índice de acidez;

V = volume (mL) de NaOH 0,1 M gasto na titulação da amostra;

M = molaridade do NaOH 0,1 M;

F = fator de correção de solução de hidróxido de sódio 0,1 M;

m = massa (g) da amostra.

Para a determinação da viscosidade utilizou-se um viscosímetro CannonFenske submetido a um banho a 40 °C, contendo amostra de biodiesel, anotando-se o tempo necessário de escoamento. Para o cálculo da viscosidade foi utilizada a Equação 2.

$$\nu = C \times t \quad \text{Eq. (2)}$$

Na equação acima ν corresponde à viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$), C é a constante capilar do viscosímetro e t é o tempo (s). O valor da constante é 0,008 (cSt/seg).

2.4 Estudo da adsorção de B8 e B100 pelo óxido de ferro

O estudo da capacidade de adsorção de B8 e B100 no óxido de ferro foi realizado em frascos de vidro fechados aos quais se adicionaram 0,4 g, 0,8 g e 1,2 g de óxido de ferro em 10 mL de B8 e de B100, em triplicata. As quantidades de adsorventes usadas nesse experimento foram determinadas de acordo com testes preliminares.

Após a preparação, as amostras foram submetidas à agitação em incubadora Shaker por 24 horas, para que houvesse uma melhor interação do adsorvente com o líquido. Após

esse tempo, o adsorvente foi recuperado por separação magnética usando um ímã neodímio e depois seco por 24 horas em estufa a 60 °C (Figura 2).

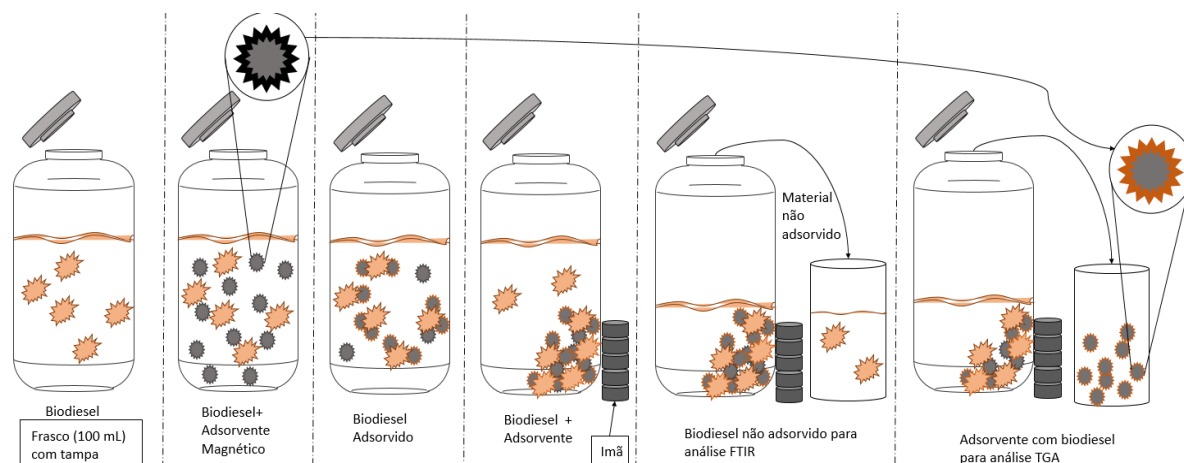


Figura 2 Procedimento da adsorção de B8 e B100 em magnetita.

Inicialmente, o monitoramento da adsorção do B8 e do B100 no adsorvente óxido de ferro foi realizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Em seguida, para melhor análise de capacidade de adsorção do óxido de ferro foi realizada uma Análise Termogravimétrica (TGA).

2.4.1 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento utilizado para as análises de espectroscopia na região do infravermelho foi de marca Jasco, modelo FTIR 4000. Os espectros foram obtidos por medidas de absorvância, na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução de 4,0 cm^{-1} e caminho ótico 0,1 mm.

2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise foi baseada no trabalho desenvolvido por Carmody et al. (2008), os quais, por meio da análise termogravimétrica, determinaram a adsorção de óleo em areia, organi-argila e algodão cru. Segundo esses autores, a análise termogravimétrica é um método adequado para provar a eficácia de um material adsorvente através de técnicas termoanalíticas.

Foi realizada em um equipamento Perkin Elmer modelo STA 6000, para verificação da perda de massa. A temperatura da análise foi de 30 °C a 500 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C min^{-1} em um ambiente de atmosfera controlada de nitrogênio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais nanoestruturados

Neste trabalho, o adsorvente é a magnetita (Fe_3O_4). Esse tipo de óxido contém íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , na proporção de 1:2 e sua fórmula molecular pode ser escrita como $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Possui o sistema cristalino cúbico, grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ e formato de esferas (SKLUTE et al., 2018). De acordo com Chen et al. (2012), esse tipo de óxido possui propriedades importantes como superparamagnetismo, baixa toxicidade, biocompatibilidade, maior estabilidade e viabilidade de custo-benefício, em relação a outros adsorventes.

3.1.1 Fisissorção de nitrogênio

Os resultados de área superficial, o volume e o tamanho dos poros, após a análise a área de superfície da nanopartícula de óxido de ferro, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 Área superficial, volume e tamanho dos poros do adsorvente (Fe_3O_4)

Parâmetros analisados	Valores Obtidos
Área superficial BET (m^2g^{-1})	10,25
Volume dos poros (cm^3g^{-1})	0,01
Tamanho dos poros (Å)	15,66

Ajmal et al. (2018) estudaram a caracterização do óxido de ferro por eles produzido, o qual apresentou área superficial de $123,1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e volume do poro de $0,416 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Os valores obtidos por esses pesquisadores são diferentes aos obtidos na caracterização do óxido de ferro investigado neste trabalho, pois, aqui, o objetivo foi analisar o potencial da adsorvente sem ser submetido ao melhoramento de suas propriedades e também pelo fato do óxido de ferro puro ter sido adquirido no comércio, utilizado para aplicações como pigmentos em tintas, revestimentos e concretos, sendo de fácil acesso e baixo custo.

A diferença de propriedades como área superficial, volume e tamanho dos poros decorre, principalmente, do tipo de método usado para a produção do óxido de ferro. De acordo com Fatima e Kim (2018), essas características estão diretamente relacionadas ao potencial de adsorção do material, pois a adsorção é um efeito de superfície, proveniente do desequilíbrio de forças existentes entre as moléculas/átomos do fluido e da superfície. Desta forma, quanto maior a área, melhor será a adsorção, pois maior será a superfície de contato entre adsorvente e adsorvato.

Raj e Joy (2015) estudaram o nanocompósito magnético de óxido de ferro em matriz de carbono obtido por casca de coco para remover o óleo em meio aquoso. A proporção de peso de carvão ativado para óxido de ferro foi de 1:1. Realizar um processo de ativação de alguns compostos no adsorvente é uma maneira de melhorar ainda mais suas propriedades e, como tal, a área superficial foi de $580 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e o tamanho do poro de 6 a 14 \AA .

3.2 DRX

Na Figura 3 é apresentado o difratograma de difração de raios X para a amostra de óxido de ferro e, segundo o banco de dados do PHASER D2, a amostra possui o mesmo padrão de difração da magnetita. Esse resultado também foi observado por Ficai et al. (2018), Mendonça et al. (2019), Brito et al. (2019) e Hu et al. (2020) os quais obtiveram picos localizados em valores de 2θ de 18,3, 30,2, 35,6, 43,2, 53,5, 57,2, 62,8, 71,5 e 74,5. Os picos 71,5 e 74,5 são os que apresentam menor intensidade. Os planos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) e (533) correspondem aos planos de magnetita. O tamanho do cristalito analisado por essa técnica forneceu um valor de 45,3 nm. Segundo Ficai et al. (2018), a obtenção desses picos e a intensidade da magnetita indicam que a sua síntese foi adequada, possuindo partículas ultrafinas, com tamanho reduzido e alta pureza.

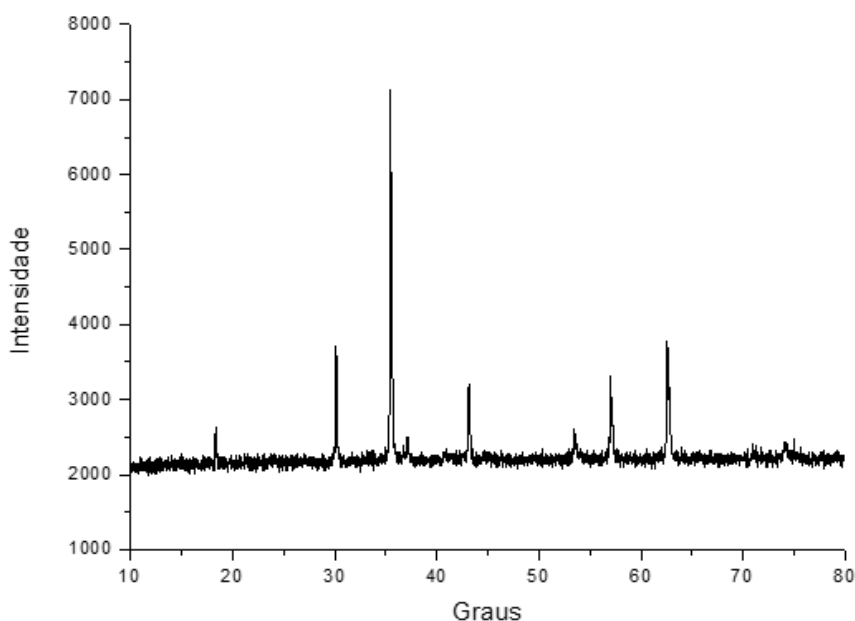


Figura 3 Difração de raios X da nanopartícula magnetita.

3.3 DLS

Ao analisar o material pela técnica de caracterização físico-química Espalhamento Dinâmico de Luz, pelo modo de distribuição de número, foi possível identificar que as partículas de óxido de ferro analisadas se encontram na faixa de 80-130 nanômetros (Figura 4), sendo que, pelo menos, 75% desse material se encontra na faixa abaixo de 100 nm. Por meio dessa análise houve a separação das partículas, porém não completa, pois parte da capacidade magnética foi anulada temporariamente. Dessa forma, é certo afirmar que o óxido de ferro usado no presente trabalho é uma nanopartícula. A distribuição numérica é um tipo de distribuição normalizada que apresenta a distribuição numérica relativa das diferentes partículas de diâmetro presentes na solução (Alves et al., 2018).

No estudo desenvolvido por Ajmal et al. (2018) o tamanho da partícula foi de 32 a 55 nm e de 50 nm para Raj e Joy (2015). No trabalho desenvolvido por Brito et al. (2019) a maioria dos tamanhos de partícula da magnetita está entre 9 e 13 nm. Resultado semelhante foi observado por Sklute et al. (2018) cuja magnetita apresentou tamanho de 13 ± 2 nm.

De acordo com Saber et al. (2015), a grande área de superfície e a estrutura porosa das nanopartículas de magnetita aumentaram a adsorção de óleo dentro das estruturas nano. Embora os valores da caracterização do óxido comercial tenham sido menores, quando comparado ao óxido de ferro produzido ou ao óxido de ferro combinado com outro composto, espera-se verificar o seu comportamento em relação à adsorção de combustíveis como diesel e biodiesel e tê-lo como uma opção de tratamento cujo custo-benefício seja viável.

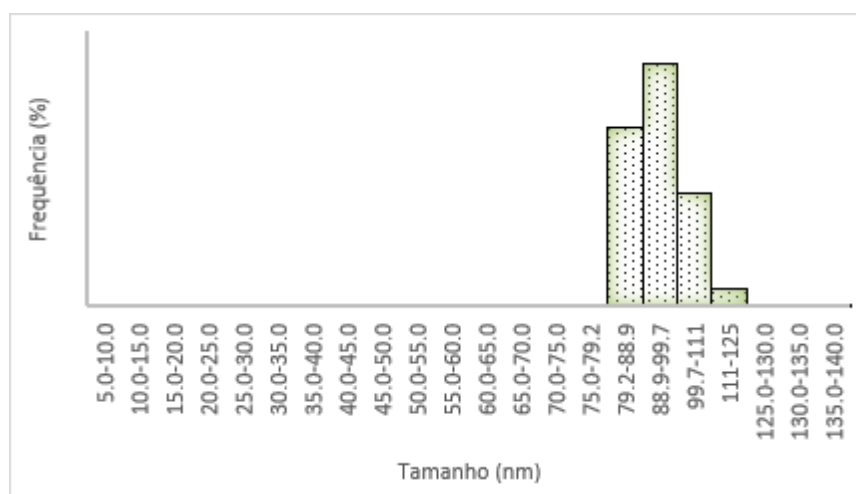


Figura 4 Distribuição do tamanho de partículas de óxido de ferro (DLS-Números).

3.4 Caracterização do diesel e do biodiesel

A determinação das características do adsorvato (B8 e B100) também é importante, pois está relacionada com a afinidade pelo adsorvente. Com relação ao índice de acidez (IA) (Tabela 2), tanto o B100 de soja como o B8 estão enquadrados nos índices permitidos pelo método ASTM D664 ($0,50 \text{ mg KOH.g}^{-1}$).

O IA está relacionado ao grau de purificação do biodiesel na etapa de sua produção e, também, é um indicativo do seu estado de oxidação, pois esse biocombustível pode absorver água ao longo do tempo. A presença de água pode favorecer a hidrólise e a proliferação de microrganismos, levando à degradação do biodiesel. Essa degradação afeta a estabilidade oxidativa do biodiesel e a acidez pode corroer os componentes metálicos.

Tabela 2 Resultados da caracterização dos adsorvatos

Amostras	Índice de acidez (mg KOH g^{-1})	Viscosidade ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)
B100	$0,0501 \pm 0,0004$	$4,31 \pm 0,0172$
B8	$0,0511 \pm 0,0002$	$3,00 \pm 0,0184$

Em relação à viscosidade das amostras, o limite permitido é de $3,0$ a $6,0 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$. De acordo com a Tabela 2, os valores obtidos estão dentro desse limite. Efe, Ceviz e Temur (2018) obtiveram uma viscosidade do biodiesel proveniente de óleo de soja de $4,25 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e, ao analisarem o óleo de soja, a viscosidade foi de $31,89 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ e o diesel de $2,95 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Essa característica física está relacionada ao bom funcionamento no motor, sendo que abaixo ou acima do limite estabelecido, resulta em baixa eficiência no funcionamento do motor (CÉSAR et al., 2019). Esse parâmetro é utilizado para controle de qualidade, pois com a oxidação do biodiesel são gerados compostos poliméricos de alto peso molecular que causam aumento na viscosidade (MELO et al., 2003).

3.5 Estudo do comportamento do B8 e B100 em relação ao óxido de ferro

3.5.1 FTIR

As análises por FTIR foram realizadas com o objetivo de demonstrar as diferenças de absorvância entre o B100 e o B8 (Figura 5). Segundo Guarieiro et al. (2008), o espectro do diesel puro é diferente dos espectros da mistura de B8 e B100, devido ao fato de que os compostos presentes no diesel são misturas de hidrocarbonetos. Já o biodiesel se caracteriza pela presença de grupos éster. Uma das bandas que caracteriza o biodiesel é a da carbonila, na região do infravermelho de 1750 cm^{-1} , não havendo essa banda no diesel puro. Outra diferença que se encontra no diesel são as bandas de média intensidade em 1462 cm^{-1} , que são de larguras diferentes. Observou-se que no B8 essas bandas estão em evidência, mas no B100 observou-se uma banda de pico duplo em 1462 cm^{-1} e, em 1375 cm^{-1} , uma banda de baixa intensidade, conforme indica o trabalho desenvolvido por Guarieiro et al. (2008).

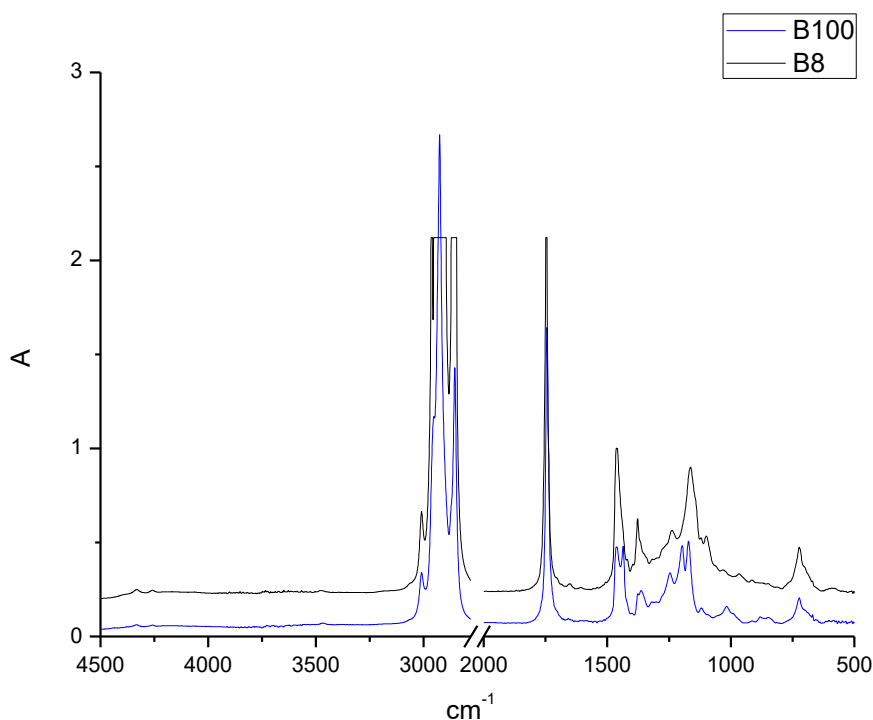


Figura 5 Espectro de infravermelho do B8 e biodiesel.

Outra característica que diferencia o B100 do diesel puro é a banda correspondente à dupla ligação com pico de absorvância logo acima de 3000 cm^{-1} . Nos espectros da

Figura 5 pode-se observar que essa banda está presente, devido à presença do biodiesel na mistura, mas ao compará-los com o espectro de diesel puro como no trabalho desenvolvido por Guarieiro et al. (2008) essa banda não existe.

De acordo com as regiões dos espectros de infravermelho que fornecem a “impressão digital” do B100 está entre 900 a 1300 cm^{-1} , pois é onde se encontram as bandas dos ésteres metílicos. Na Figura 6 observam-se os espectros de FTIR das amostras contendo B8 obtidos por transmissão com caminho ótico constante, após serem submetidas a quantidades variadas de óxido de ferro por 24 horas.

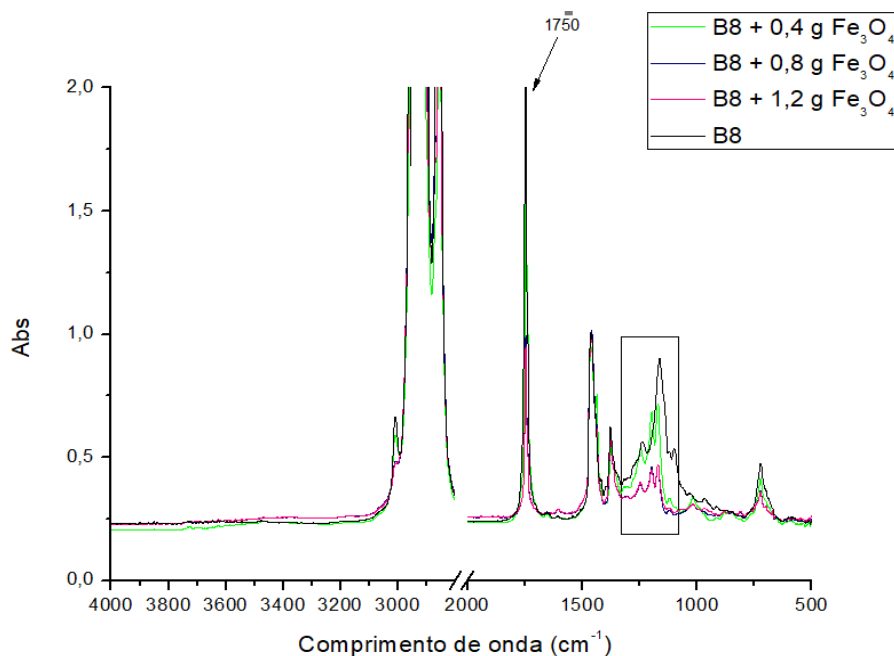


Figura 6 Espectro de infravermelho do B8, após agitação por 24 h com concentrações variadas do adsorvente óxido de ferro.

Ao analisar a banda em 1750 cm^{-1} , proveniente do biodiesel na mistura B8, verifica-se que a mesma teve absorvância reduzida após ter sido submetida ao processo de adsorção. A solução que ficou em contato com 0,4 g de óxido de ferro é aquela que apresenta maior intensidade de absorvância 2,4 de 1750 cm^{-1} e teve uma redução de 51,5% em relação à solução sem a presença do óxido. As amostras que receberam 0,8 e 1,2 g de óxido de ferro apresentaram absorvâncias de 1,24 e 1,28, respectivamente, reduzindo 73,6% em média. A redução da banda 1750 cm^{-1} nas amostras indicam que o biodiesel foi adsorvido pelo óxido de ferro.

De acordo com Guarieiro et al. (2008), os ésteres presentes no biodiesel possuem duas absorções na região do infravermelho, características em estiramentos da ligação C=O e C-O, sendo que a absorção relativa à ligação C=O está entre 1750 e 1735 cm^{-1} e a correspondente à ligação C-O entre 1300 e 1000 cm^{-1} . Entretanto, as vibrações do estiramento da ligação C-O são menos confiáveis que as C=O, pois compostos que possuem hidrocarbonetos podem apresentar absorções na região C-O. Dessa forma, a

quantidade do biodiesel presente no diesel está relacionada com a intensidade da banda C=O. Observa-se que a banda de ligação dupla a 3000 cm^{-1} reduz à medida que aumenta a concentração de óxido de ferro no meio, indicando tendência de adsorção do biodiesel pelo adsorvente.

3.5.2 TGA

A análise térmica é composta por um conjunto de técnicas, cada qual com a habilidade de acompanhar uma propriedade física específica. Duas dessas técnicas são a análise termogravimétrica (TGA) e a análise termogravimétrica derivada (DTG), que estudam as propriedades dos materiais quando sujeitos a uma variação de temperatura que acompanha a perda ou ganho de massa da amostra, em função do tempo ou temperatura.

Com esses tipos de análise é possível observar a mudança de massa (DAMACENO; JESUS; CERIANI, 2018), caracterizando processos de evaporação, combustão, sublimação e fragmentação. O método TGA é amplamente empregado para determinar a estabilidade térmica e o comportamento de termo-oxidação de óleo e biodiesel.

O percentual de perda de massa em função da temperatura foi analisado para verificar a capacidade de adsorção do óxido de ferro. As curvas com os resultados da TGA e DTG nas soluções B8 e B100 estão expressas nas Figuras 7 e 8.

A curva de DTG permite observar as temperaturas correspondentes ao início e ao final da análise térmica. Os picos agudos permitem identificar quantas etapas estão ocorrendo na decomposição/evaporação.

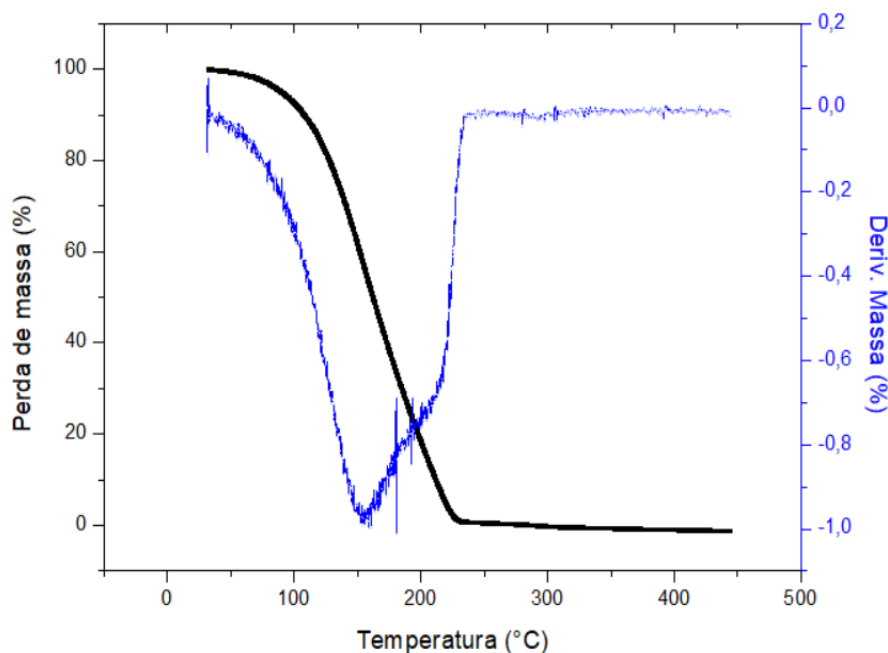


Figura 7 Análise TGA do diesel e sua respectiva curva de DTG para amostra B8.

Ao observar a perda de massa de B8 (Figura 7), na temperatura inicial ela começa a acontecer lentamente aos 38 °C. A perda de massa até os 100 °C é atribuída à evaporação da fração mais leve do diesel. Analisando os resultados da análise DTG, percebe-se a ocorrência de dois eventos térmicos distintos a 156 °C e 224 °C (Figura 7), em que se acredita ocorra perda do diesel e biodiesel.

Na Figura 8 observam-se as curvas termogravimétricas (TG-DTG) obtidas para a solução B100. A temperatura inicial de perda de massa acentuada é próxima a 130 °C e, com a análise, é possível caracterizar os eventos térmicos em 170 °C e 240 °C. O biodiesel puro possui o ponto de fulgor em, aproximadamente, 170 °C. Esta temperatura é mais elevada que a do diesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Segundo Chien et al. (2009), o biodiesel pode ser decomposto a 119–237 °C. Ao se verificar a perda de massa, nessa faixa de temperatura, constata-se que foi de 90,06%. No trabalho desenvolvido por Vega-Lizama et al. (2015), ao analisar o B100 em 294 °C, os pesquisadores verificaram que a curva TGA tem massa residual total próxima a 1,5% e, no presente trabalho, nessa mesma temperatura, a massa é de 1,66%.

Assim, pelo exposto, a evaporação do diesel ocorre em temperatura maior que 50 °C. Em derramamentos de combustível, esse fenômeno ocorreria lentamente, restando o biodiesel que evapora em temperaturas superiores a 100 °C e, para a remoção dessa fração do combustível do meio ambiente, outro processo deve ser utilizado, como, por exemplo, o óxido de ferro.

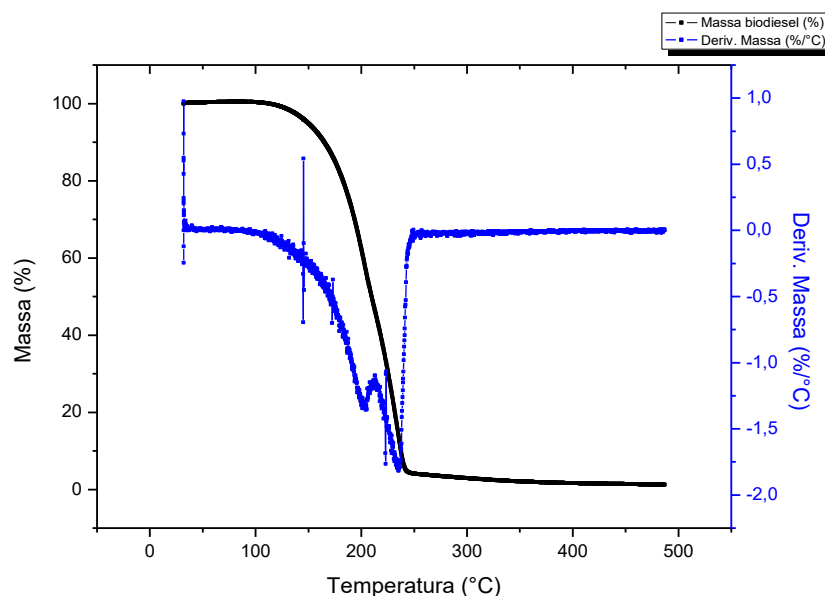


Figura 8 Análise TGA do biodiesel e sua respectiva curva de DTG do B100.

O fato de óleos vegetais consistirem tipicamente em triacilgliceróis com alto peso molecular pode ser responsável pela maior estabilidade térmica, quando comparados ao

diesel (Prados et al., 2012). A curva de TGA é característica do B100 e, neste estudo, foi a mesma observada por Chand et al. (2009).

De acordo com Chand et al. (2009) e Kivevele et al. (2011), o biodiesel que permanece com baixa perda de massa até 150 °C em atmosfera oxidante pode ser considerado termicamente estável. Nessa faixa de temperatura foi observada uma perda de massa de 5,13%, indicando que o biodiesel utilizado continha indícios de oxidação. A quantidade de produtos de oxidação aumenta com o aumento da temperatura e da área de contato oxigênio/biodiesel.

Na Tabela 3 apresentam-se os principais ésteres presentes no biodiesel de soja, com seus respectivos pontos de ebulição e o percentual geralmente encontrado nesse biodiesel, de acordo com Efe, Ceviz e Temur (2018). A redução de massa em temperaturas abaixo de 180 °C é atribuída à evaporação, principalmente, do diesel. Para valores acima de 180 °C é atribuída aos ésteres metílicos com diferentes pontos de ebulição que são proporcionais ao seu éster.

Tabela 3 Principais ésteres presentes no biodiesel de soja

Ésteres	Fórmula	%	Ponto de ebulição (°C)	Massa molecular (g/mol)
Mirístico (15:0)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.1	295	242,4
Palmítico (17:0)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	12.6	332	270,5
Margarítico (18:0)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.1	153	284,5
Esteárico 19:0	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	3.8	370	298,5
Oleico (19:1)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	26.3	218,5	296,5
Linoléico (19:2)	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	49.4	192	294,5
Linolênico (19:3)	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	4.6	364	292,5

Fonte: Efe, Ceviz e Temur (2018).

Nas Figuras 7 e 8 é possível visualizar os gráficos dos resultados da análise de TGA e DTG para o biodiesel com massas variadas de óxido de ferro. Nota-se que o aumento da quantidade de adsorvente proporciona uma alteração no comportamento da perda de massa para a mistura B100. Porém, considerando-se que em todas as amostras observadas há um excesso de biodiesel, provavelmente o sólido estivesse saturado de biodiesel, conseqüentemente a massa foi perdida devido à evaporação do biodiesel.

Isso ocorreu devido à maior disponibilidade de área superficial para adsorção, pois foi adicionada maior quantidade do material adsorvente. Ao comparar as perdas de massa das Figuras 9 e 11, observa-se que a perda de massa é mais intensa para as amostras de B100 do que para B8, indicando maior adsorção de B100, ligada principalmente à adsorção de duplas ligações. A diferença entre o B8 e o B100 é que o B8 inicia a perda de massa mais rapidamente do que o B100, pela menor quantidade adsorvida.

Na Figura 11 visualiza-se o gráfico de TGA para B8. Enquanto B100 entre 100 e 300 °C, com 1,2 g de Fe₃O₄, perde, aproximadamente, 25,65%, o B8 perde,

aproximadamente, 16,08% (Figura 9), em relação à massa do óxido de ferro. A temperatura em que se observa o início de perda de massa é superior para a mistura B8, indicando que para a mistura nessa amostra o sólido não está totalmente ocupado pelo biodiesel e a interação do adsorvato com o adsorvente é mais intensa na presença do biodiesel.

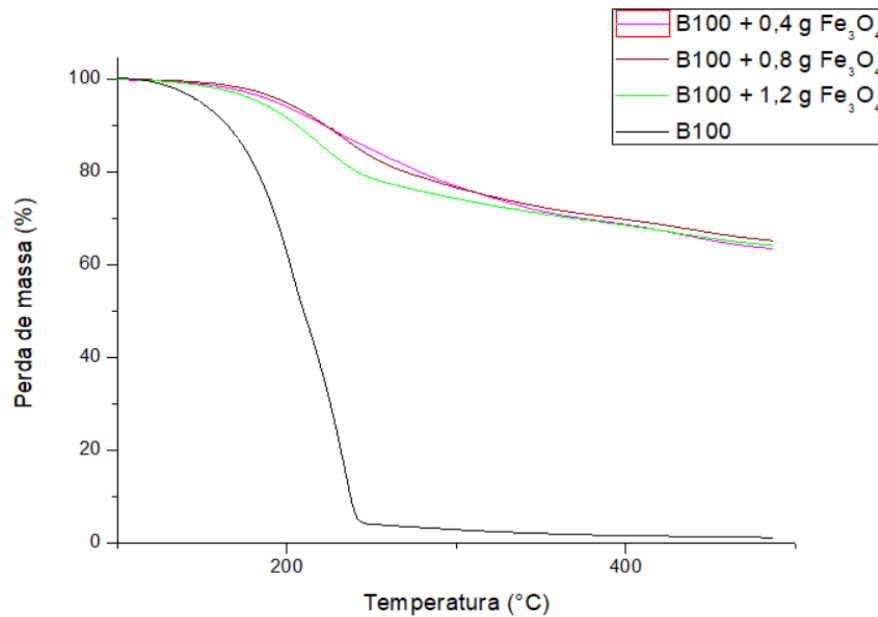


Figura 9 Análise TGA do B100 com diferentes quantidades de óxido de ferro.

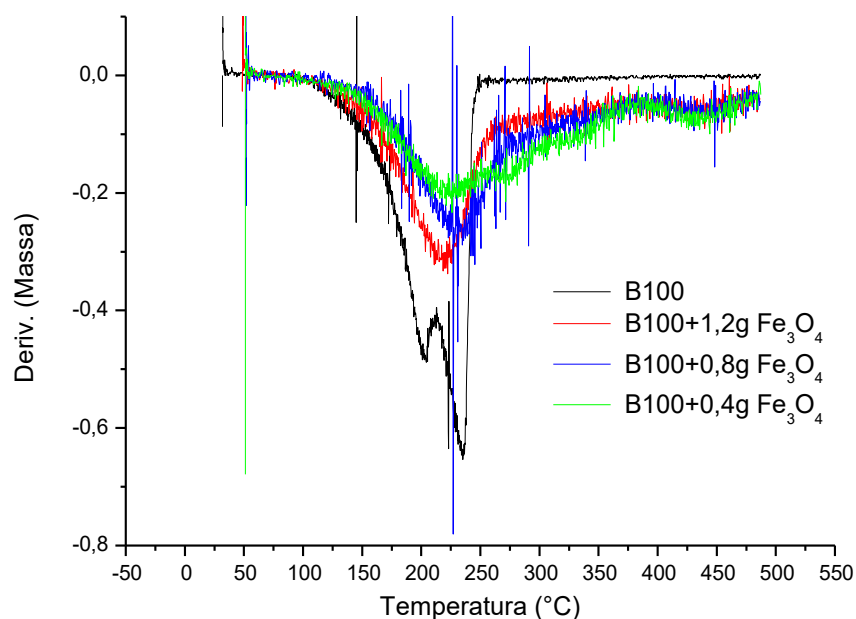


Figura 10 Análise DTGA do B100 com diferentes quantidades de óxido de ferro.

Na Figura 10 observa-se nitidamente que para o biodiesel puro os picos de temperaturas em torno de 200 °C e 230 °C representam a maior presença dos componentes. O gráfico indica quais os possíveis componentes do biodiesel que o óxido de

ferro está adsorvendo, corroborando as informações obtidas na análise do infravermelho. Além disso, o óxido de ferro pode ser utilizado para a purificação de biodiesel, devido à capacidade de adsorver determinados ésteres metílicos.

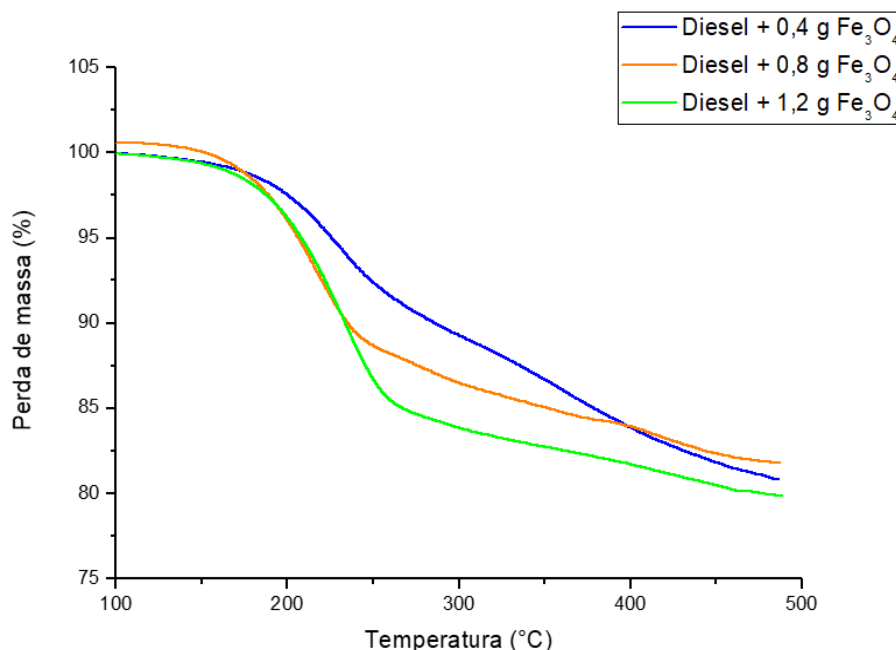


Figura 11 Análise TGA do B8 com diferentes quantidades de óxido de ferro.

A mistura B8 tem o equilíbrio químico de uma mistura binária. O diesel está competindo com o biodiesel e, por isso, não ocorre saturação como ocorre com o B100. No B100 ocorre saturação da superfície do óxido de ferro. A média de perda de massa do óxido de ferro entre 100 a 300 °C é de 23,98%, sendo esse valor o máximo percentual de adsorção em relação ao peso do adsorvente que pode ocorrer.

Quando apenas o óxido de ferro foi analisado no TGA, na mesma faixa de temperatura que as demais análises, não houve variação da massa, indicando que o adsorvente é um sólido estável. A redução de massa observada para o B100 e B8 é maior no B100.

Saber et al. (2015) avaliaram os comportamentos das estruturas nanométricas de óxidos de ferro magnéticos, modificados com ácido oleico, na remoção de derramamento de óleo. A magnetita embora tenha propriedades magnéticas foi menos eficaz na remoção em relação àquela modificada. Ainda segundo esses autores, a propriedade magnética não é o fator controlador no processo de remoção do derramamento de óleo, mas o tamanho, pois quanto menor, maior será a sua área superficial. O uso de ácido oleico se deve ao fato de que espécies orgânicas são capazes de induzir o caráter hidrofóbico das partículas de óxido de ferro. Esmailnezhad, Karimian e Choi (2018) revestiram a superfície de nanopartículas de óxido de ferro com oleylamine (OLA), que é uma amina insaturada relacionada ao ácido

oleico dos ácidos graxos, para aumentar o caráter hidrofóbico do adsorvente a fim de melhorar o processo de ligação entre o óxido de ferro e o óleo.

A magnetita com seu tamanho nanométrico, baixa densidade, caráter hidrofóbico e alta área superficial facilita a penetração do óleo no interior do adsorvente. Ao contrário da hematita, por exemplo, em que Saber et al. (2015), ao avaliarem o seu uso para remoção de óleo, esta não foi eficaz como adsorvente, pois não possui caráter hidrofóbico. A baixa densidade da magnetita facilita o processo de penetração através da flutuação das nanopartículas com o óleo na superfície da água (SABER et al., 2015).

Segundo Abdullah et al. (2019), no processo de adsorção, além da importância do tamanho da superfície, a relação de composição e grupos funcionais presentes é importante. O fato de a magnetita ter caráter hidrofóbico facilita a adsorção do B8 e B100.

O biodiesel é composto por ésteres metílicos e possui o grupo funcional COOH, enquanto o diesel é constituído por hidrocarbonetos. O fato de o biodiesel ser mais facilmente adsorvido pela magnetita está relacionado ao seu grupo funcional, onde a reatividade química acontece. A ligação desse grupo é realizada constantemente com o Fe_3O_4 por meio de adsorção em multicamadas. Enquanto isso, a interação do diesel com o adsorvente é dificultada pelo fato de ser composto por átomos de carbono e hidrogênio. Com isso, a interação do diesel ocorre mais facilmente com a parte apolar do biodiesel e não com o óxido de ferro (Figura 12).

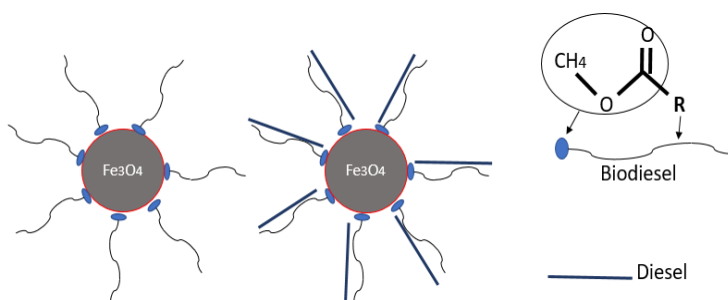


Figura 12 Provável interação do diesel e biodiesel com o adsorvente.

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, o óxido de ferro (Fe_3O_4) apresenta-se como um adsorvente promissor, principalmente para o B100. Além disso, a propriedade magnética proporciona às partículas nanoestruturadas a reciclagem e a reutilização desse adsorvente. Segundo Kudr et al. (2017), a Fe_3O_4 pode ter suas propriedades melhoradas, além de aperfeiçoar a estabilidade física e química desses materiais magnéticos pelo revestimento com outras substâncias, pois, desse modo, é possível projetar o adsorvente para obter melhor afinidade com as moléculas alvo.

CONCLUSÕES

A utilização do óxido de ferro nanoestruturado magnético como adsorvente se mostrou capaz de adsorver o biodiesel nas misturas B8 e B100. O aumento da concentração de Fe_3O_4 proporciona maior capacidade de adsorção, devido à maior disponibilidade de área superficial. O sólido tem uma capacidade máxima de adsorção de 25,65% de biodiesel, em relação à massa de sólido e na presença de diesel adsorve 16,08% em relação a sua massa.

As análises de IV e TGA possibilitaram verificar que o biodiesel possui uma maior afinidade para ser adsorvido pelo óxido de ferro do que o diesel. E apesar do B8 ter apresentando uma baixa adsorção no Fe_3O_4 , o percentual que foi adsorvido provavelmente é do biodiesel que está presente no diesel.

A característica magnética pode vir a facilitar o emprego desse adsorvente, pois o seu comportamento magnético propicia maior facilidade de remoção do adsorvente após a aplicação do meio contaminado. O desenvolvimento deste estudo contribuirá para futuros trabalhos que poderão utilizar o óxido de ferro para meio aquoso contaminado por bicomcombustíveis como o biodiesel e outros combustíveis.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP **Resolução N° 45**, de 25 de agosto de 2014. Fixa a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>. Acesso em: fev. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP. **Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%**. 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passapara-10>. Access at: set. 2018.

ABDULLAH, N. H.; SHAMELI, K.; ABDULLAH, E. C.; ABDULLAH, L. C. Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 538-568, 2019.

AJMAL, Z.; USMAN, M.; KISITO, S.; LU, J.; DONG, R.; WU, S. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 528, p. 145-155, 2018.

ALVES, H. J.; VIECELI, M.; ALVES, C.; MUÑIZ, G. I. B.; OLIVEIRA, C. L. P.; FEROLDI, M.; ARANTES, M. K. Chitosan depolymerization and nanochitosan production using a single physical procedure. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 3913-3923, 2018.

AMBROSIO, E.; LUCCA, D. L.; GARCIA, M. H. B.; SOUZA, M. T. F.; FREITAS, T. K. F. S.; SOUZA, R. P.; VISENTAINER, J. V.; GARCIA, J. C. Optimization of photocatalytic degradation of biodiesel using TiO₂/H₂O₂ by experimental design. **Science of the Total Environment**, v. 581-582, p. 1-9, 2017.

BHATERIA, R.; SINGH, R. A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, 2019.

BRITO, E. L.; GMES, D. N.; PLÁCID, C. C.; ARAÚJO, J. C. R.; BOHN, F.; STRECK, L.; FONSECA, J. L. C. Superparamagnetic magnetite/IPEC particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 560, p. 376-383, 2019.

CARMODY, O.; FROST, R.; XI, Y.; KOKOT, S. Selected adsorbent materials for oil-spill cleanup. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, p. 809-816, 2008.

CÉSAR, A. S.; CONEJERO, M. A.; RIBEIRO, E. C. B.; BATALHA, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, 2019.

CHAND, P.; REDDY, C. V.; VERKADE, J. G.; WANG, T.; GREWELL, D. Thermogravimetric quantification of biodiesel produced via alkali catalyzed transesterification of soybean oil. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 989–992, 2009.

HU, H.; YUAN, Y.; LIM, S.; WANG, C. H. Phase structure dependence of magnetic behaviour in iron oxide nanorods. **Materials & Design**, v. 185, 2020.

CHEN, D.; TANG, Q.; LI, X.; ZHOU, X.; ZANG, J.; XUE, W.Q.; XIANG, J.Y.; GUO, C.Q. Biocompatibility of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their cytotoxic effect on MCF-7 cells. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 4973-4982, 2012.

CHIEN, Y-C.; LU, M.; CHAI, M.; BOREO, F.J. Characterization of biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TGMS, and FTIR. **Energy Fuels**, v. 23, p. 202-206, 2009.

CORNELL, R. M.; SHWERTMANN, U. The iron oxides: structures, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

DAMACENO, D. S.; JESUS, E. P.; CERIANI, R. Experimental data and prediction of normal boiling points of partial acylglycerols. **Fuel**, v. 232, p. 470-475, 2018.

EFE, S.; CEVIZ, M. A.; TEMUR, H. Comparative engine characteristics of biodiesels from hazelnut, corn, soybean, canola and sunflower oils on DI diesel engine. **Renewable Energy**, v. 119, p. 142-151, 2018.

ESMAEILNEZHAD, E.; KARIMIAN, M.; CHOI, H.J. Synthesis and thermal analysis of hydrophobic iron oxide nanoparticles for improving in-situ combustion efficiency of heavy oils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 402-409, 2019.

FATIMA, H.; KIM, K. S. Iron-based magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging. **Advanced Powder Technology**, v. 29, p. 2678-2685, 2018.

FICAI, D.; GRUMEZESCU, V.; FUFĂ, O.; POPESCU, R.; HOLBAN, A.; FICAI, A.; GRUMEZESCU, A.M.; MOGOANTA, L.; MOGOSANU, G.D.; ANDRONESCU, E. Antibiofilm coatings based on PLGA and nanostructured cefepime-functionalized magnetite. **Nanomaterials**, v. 8, p. 633, 2018.

GRUSKIENE, R.; KRIVOROTOVA, T.; STANEVICIENE, R.; RATAUTAS, D.; SERVIENE, E.; SEREIKAITE, J. Preparation and characterization of iron oxide magnetic nanoparticles functionalized by nisin. **Colloids Surf B Biointerfaces**, v. 169, p. 126-134, 2018.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 2, p. 421-426, 2008.

KHARE, N.; BAJPAI, J.; BAJPAI, A. K. Graphene coated iron oxide (GCIO) nanoparticles as efficient adsorbent for removal of chromium ions: Preparation, characterization and batch adsorption studies. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 148-162, 2018.

KIVEVELE, T.T.; MBARAWA, M.M.; BERECZKY, A.; LAZA, T.; MADARASZ, J. Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1244-1248, 2011.

KUDR, J.; HADDAD, Y.; RICHTER, L.; HEGER, Z.; CERNAK, M.; ADAM, V.; ZITKA, O. Magnetic nanoparticles: from design and synthesis to real world applications. **Nanomaterials**, v. 7, p. 1-29, 2017.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

MARTINEZ-BOUBETA, C.; SIMEONIDIS, K. Magnetic nanoparticles for water purification. In: THOMAS, S.; PASQUINI, D.; LEU, S.; GOPAKUMAR, D. A. **Nanoscale Materials in Water Purification**, p. 521–552, 2019.

MENDONÇA, E. S. D. T.; FARIA, A. C. B.; DIAS, S. C. L.; ARAGÓN, F. F. H.; MANTILLA, J. C.; COAQUIRA, J. A. H.; DIAS, J. H. Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. **Journal of Surfaces and Interfaces of Materials**, v. 14, p. 34-43, 2019.

MITRE, T. K.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 17, p. 129-136, 2012.

PRADOS, C. P.; REZENDE, D. R.; BATISTA, L. R.; ALVES, M. I. R.; FILHO, N. R. A. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. **Fuel**, v. 96, p. 467-481, 2012.

QIAO, K.; WIJUN, T.; JIE, B.; LIANG, W.; JING, Z.; ZHAOTANG, D.; XIAOXI, G. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 97, p. 227-236, 2019.

RIBEIRO, E. C. B.; MOREIRA, A. C.; FERREIRA, L. M. D. F.; CÉSAR, A. S. Biodiesel and social inclusion: an analysis of institutional pressures between biodiesel plants and family farmers in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production Journal of Cleaner Production**, v. 204, p. 726-734, 2018.

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, p. 2068-2075, 2015.

MELO, E. A.; MANCINI FILHO, J.; GUERRA, N. B.; MACIEL, G. R. Antioxidant activity of extracts of coriander (*Coriandrum sativum* L.). **Ciencia y Tecnologia Alimentaria**, v. 23, p. 195-199, 2003.

SABER, O.; MOHAMED, N. H.; ALJAAFARI, A. Synthesis of magnetic nanoparticles and nanosheets for oil spill removal. **Nanoscience e Nanotechnology**, v. 5, p. 32-43, 2015.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using adsorbents: a review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187-240, 2018.

SKLUTE, E. C.; KASHYAP, S.; DYAR, M. D.; HOLDEN, J. F.; TAGUE, T.; WANG, P.; JARET, S. J. Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 45, p. 1-26, 2018.

SU, H.; YE, Z.; HMIDI, N. High-performance iron oxide–graphene oxide nanocomposite adsorbents for arsenic removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 161-172, 2017.

VEGA-LIZAMA, T.; DÍAZ-BALLOTE, L.; HERNÁNDEZ-MÉZQUITA, E.; MAY-CRESPO, F.; CASTRO-BORGES, P.; CASTILLO-ATOCHÉ, A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, G.; MALDONADO, L. Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. **Fuel**, v. 156, p. 158-162, 2015.

ZHANG, C.; LI, Y.; WANG, T.-J.; JIANG, Y.; FOK, J. Synthesis and properties of a high-capacity iron oxide adsorbent for fluoride removal from drinking water. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 272-281, 2017.

ZHANG, X.; CHEN, L.; YUAN, T.; HUANG, H.; SUI, Z.; DU, R.; LI, X.; LU, Y.; LI, Q. Dendrimer-linked, renewable and magnetic carbon nanotube aerogels. **Materials Horizons**, v. 1, p. 232-236, 2014.

ARTIGO 2 – ESTUDO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A REMOÇÃO DE BIODIESEL EM EMULSÃO ÁGUA/BIODIESEL COM compósito de ÓXIDO DE FERRO E CARVÃO ativo

RESUMO

No presente trabalho, por meio do método de coprecipitação, foram preparadas amostras de adsorvente (óxido de ferro) com diferentes concentrações de carvão de folha de mandioca (CFM), para posterior remoção de biodiesel em água. Os adsorventes resultantes foram caracterizados por Difração de raios X (DRX), tamanho das partículas e Análise Termogravimétrica (TGA). O óxido de ferro foi incorporado ao CFM e o estudo de adsorção foi realizado utilizando Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), fatorial 2^2 , com 3 pontos centrais e 4 axiais. O pH da mistura água/biodiesel foi alterado com concentrações de ácido clorídrico, e com diferentes concentrações de CFM incorporados ao óxido de ferro. As variáveis respostas foram a perda de massa do biodiesel, a redução da fluorescência do biodiesel presente na água após a adsorção e a redução da turbidez da mistura água/biodiesel. A perda de massa de biodiesel adsorvido, verificada pela análise termogravimétrica, foi maior quando se tinha menor concentração de CFM. Os resultados obtidos pela análise de fluorescência e redução de turbidez corroboraram esse efeito. O óxido de ferro apresentou bons resultados, mostrando-se promissor para a remoção de biodiesel presente em água.

Palavras-chave: Água contaminada, biocombustível, processo de adsorção.

RESPONSE SURFACE STUDY FOR BIODIESEL REMOVAL IN WATER/BIODIESEL EMULSION WITH IRON OXIDE AND ACTIVE COAL COMPOSITE

ABSTRACT

In this paper, using the coprecipitation method, samples of adsorbent (iron oxide) with different concentrations of cassava leaf coal (CFM) were prepared for later removal of biodiesel in water. The resulting adsorbents were characterized by Diffraction of X-Rays (XRD), particle size, and Thermogravimetric Analysis (TGA). Iron oxide was incorporated into the CFM and the adsorption study was performed using a Central Rotational Composite Design (DCCR), factorial 2^2 , with 3 central and 4 axial points. The pH of the water/biodiesel mixture was changed with concentrations of hydrochloric acid, and with different concentrations of CFM incorporated into the iron oxide. The response variables were: loss of mass of biodiesel, reduction of fluorescence of biodiesel present in water after adsorption, and reduction of turbidity of the water/biodiesel mixture. The mass loss of adsorbed biodiesel, verified by the thermogravimetric analysis, was greater when the CFM concentration was lower. The results obtained by fluorescence analysis and turbidity reduction corroborated such effect. Iron oxide yielded good results, showing potential for the removal of biodiesel present in water.

Keywords: Contaminated water, adsorption process, biofuel.

1 INTRODUÇÃO

O derramamento de óleo, diesel ou biodiesel é uma descarga acidental ou intencional de compostos comprovadamente prejudiciais ao meio ambiente. Caso não seja providenciada a identificação e o tratamento imediato, essa descarga pode causar impactos devastadores ao meio (DOSHI; SILLANPÄÄ; KALLIOLA, et al., 2018; ZHANG et al., 2018; YAGHMOUR, 2019). Segundo Liu et al. (2012), tal contaminação ambiental pode fornecer substâncias que são transportadas através do vento e do meio aquático, afetando a atmosfera e os corpos hídricos, bem como os sedimentos aquáticos e plantas que venham a adsorver esses compostos.

Para o tratamento desses acidentes ambientais podem ser utilizados os nanomateriais, que são sistemas sólidos com dimensão abaixo de 100 nm. Dentre todas as aplicações ambientais da nanotecnologia, o tratamento de águas contaminadas usando nanopartículas de óxido tem atraído interesse crescente, devido à sua alta capacidade adsorviva para alguns contaminantes (DEBS et al., 2019).

Nanopartículas hidrofóbicas possuem alta área superficial e podem ser utilizadas no tratamento de óleo derramado em água. Dentre as várias opções, a magnetita (Fe_3O_4) tem sido muito utilizada como adsorvente para o tratamento de águas contaminadas, sendo eficiente para adsorção do contaminante e separação do sistema adsorvente/adsorvato pela aplicação de campos magnéticos externos (KARAKASI, MOUTSATSOU, 2010).

Segundo Hurley et al. (2016), a magnetita tem facilidade de oxidação e a tendência de aglomeração em sistemas aquosos, resultante da interação dipolo-dipolo entre as nanopartículas. Uma forma de reduzir esse processo é o revestimento das nanopartículas com materiais orgânicos e/ou inorgânicos.

Assim, uma forma de melhorar o desempenho do óxido de ferro como adsorvente é incorporá-lo com carvão ativado (CA), que é um material poroso derivado de materiais a base de carbono, por meio de decomposição térmica. O CA tem diversas aplicações, como: purificação de gás, purificação de ouro e extração de metal, entre outros. Devido à sua alta área superficial, pode também ser aplicado como adsorvente (McGILLICUDDY et al., 2018; JI et al., 2019; YAKOUT et al., 2019).

Embora sua obtenção seja caracterizada por um alto custo, uma alternativa é produzi-lo a partir de resíduos agrícolas como casca de arroz, casca de laranja e casca de coco (MARDOYAN; BRAUN, 2015; KARRI, SAHU, 2018; SANGON et al., 2018; GANGRADEY et al., 2020). Moreno-Piraján e Giraldo (2010), Omotosho e Amori (2016), Beakou et al. (2017) e Sulaiman et al. (2018) estudaram o carvão ativado derivado do caule

de mandioca como adsorvente, obtendo uma grande área superficial, indicando viabilidade técnica e potencial para aplicação deste material sintetizado (SULAIMAN et al., 2018).

A mandioca é um arbusto perene e, atualmente, é a sexta cultura alimentar mais importante do mundo, fornecendo subsistência para mais de 800 milhões de pessoas em ambientes subtropicais. A produção mundial de mandioca de 104 países foi estimada em 281,9 milhões de toneladas (FAO, 2018), sendo considerada uma das culturas básicas de maior crescimento mundial. Em 2016, Nigéria, Tailândia e o Brasil foram os maiores produtores com 57,13, 31,16 e 21,08 milhões de toneladas, respectivamente (FAO, 2018).

A parte mais importante da mandioca são as raízes, contendo de 65 a 91% de amido, com a amilose variando de 15,2 a 26,5%. Após a colheita, as folhas e os caules não têm uma destinação, pois apenas cerca de 10 a 20% do caule são necessários para o replantio (POOJA et al., 2018; TAPPIBAN et al., 2019). Segundo Jin et al. (2016), é comum que esses materiais sejam subutilizados e, frequentemente, incinerados ou decompostos após serem descartados, poluindo o meio ambiente e desperdiçando recursos.

O carvão de folha de mandioca (CFM) foi escolhido neste estudo por ser derivado de uma matéria-prima que não possui uma destinação e pelo fato de não haver dados na literatura sobre seu uso como adsorvente. Com isso, o óxido de ferro foi incorporado ao CFM pelo método de coprecipitação para posterior remoção de biodiesel em água.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 1 estão representados, de forma simplificada em fluxograma, os materiais e métodos utilizados na presente pesquisa.

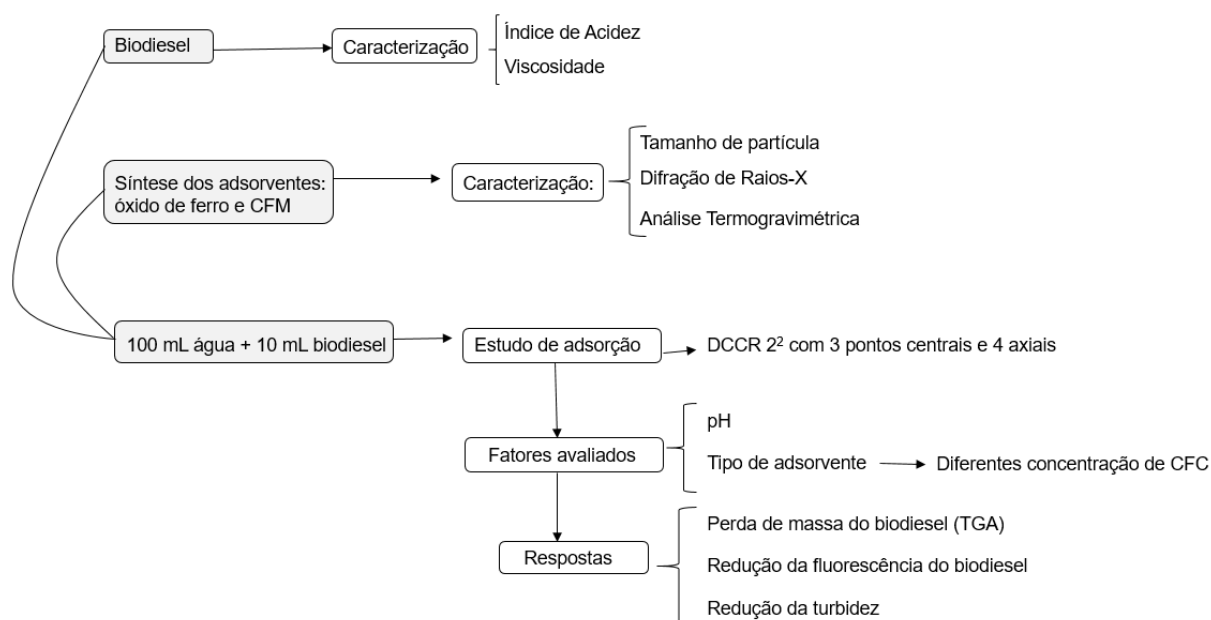


Figura 1 Fluxograma dos procedimentos realizados.

2.1 Biodiesel

O biodiesel foi adquirido de uma distribuidora de combustíveis sediada no município de Cascavel - PR. Foi produzido partindo de óleo de soja e gorduras animais e submetido à análise de viscosidade e índice de acidez em triplicata.

2.2 Índice de acidez

A determinação do Índice de Acidez foi realizada no Laboratório de Estudos em Química Analítica Limpa, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, no município de Toledo - PR. Foram pesados 2 g de amostra num frasco de Erlenmeyer e, em seguida, adicionaram-se 25 mL de éter-etanol (2:1) e duas gotas de indicador fenolftaleína. As

amostras foram tituladas com solução de NaOH 0,1 M, até o aparecimento de cor-de-rosa. Para o cálculo do IA, utilizou-se a Equação 1 (IAL, 1985).

$$IA = \frac{V \times M \times F \times 5,61}{m} \quad \text{Eq. (1)}$$

em que:

IA = índice de acidez (mg KOH.g⁻¹);

V = volume (mL) de NaOH 0,1 M gasto na titulação da amostra;

M = molaridade do NaOH 0,1 M;

F = fator de correção de solução de hidróxido de sódio 0,1 M;

m = massa (g) da amostra.

2.2.1 Viscosidade

Para a medida da viscosidade, um viscosímetro Cannon Fenske foi submetido a um banho a 40 °C, contendo amostra de biodiesel, anotando-se o tempo necessário de escoamento. Para o cálculo da viscosidade foi utilizada a Equação 2.

$$\nu = C \times t \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que: ν corresponde à viscosidade cinemática (mm² s⁻¹), C é a constante capilar do viscosímetro e t é o tempo (s). O valor da constante é 0,008 cSt/seg.

2.3 Carvão ativado de folhas de mandioca

O carvão ativado foi fornecido pelo grupo de pesquisa da Universidade Estadual do Oeste do Paraná. O CFM foi produzido a partir da desidratação de folhas de mandioca e ativação, na qual se utilizou um processo de ativação química com ácido fosfórico 1:1, com posterior secagem do material em estufa a 110°C, por um período de 48 h. Em seguida, o material foi pirolisado adotando-se a temperatura de 500 °C.

2.4 Síntese do óxido de ferro

O método de síntese da partícula de óxido de ferro foi o de coprecipitação controlada de soluções aquosas de sais de Fe²⁺ e Fe³⁺ com a adição de uma base. Preparou-se uma

solução com 14,04 g de cloreto férrico (FeCl_3), 11,32 g de sulfato de ferro (II) (FeSO_4) em 150 mL de água destilada. A solução foi submetida à agitação constante de 150 RPM por 1 hora e aquecida a 70 °C. A dispersão de magnetita foi preparada adicionando-se lentamente uma mistura de 1 mol de íons Fe (II) e 2 moles de íons Fe (III).

Posteriormente ao preparo da solução aquosa de Fe^{2+} e Fe^{3+} , ainda sobre agitação, adicionou-se lentamente o hidróxido de amônia NH_4OH (30%) gota a gota, controlando-se o pH do meio até atingir pH 12. O NH_4OH foi utilizado, pois é mais eficiente na geração das nanopartículas de magnetita (MORALES et al., 2019). Houve a formação de um precipitado de coloração marrom escuro, sendo o mesmo separado por um ímã e retirada a solução aquosa, restando somente o precipitado. Em seguida, lavou-se três vezes com água destilada. Deixou-se o precipitado por 24 horas em estufa a 70 °C para eliminar resquícios de água existentes. Após a secagem, transferiu-se para um almofariz e triturou-se manualmente, até a obtenção de um aspecto de granulometria pequena.

Esse procedimento de coprecipitação foi realizado mais quatro vezes com a incorporação de diferentes concentrações de carvão de folha de mandioca. Na Tabela 1 tem-se a relação de cada concentração. O máximo de carvão adicionado ocorreu no adsorvente CFM5. Considerou-se para essa amostra o valor de 100% de carvão e, para as amostras CFM1, CFM2, CFM3 e CFM4 os percentuais de 0,00%, 14,64%, 50,00% e 85,36%, respectivamente.

Tabela 1 Percentual de carvão adicionado à síntese do óxido de ferro

Adsorvente sintetizado	FeCl_3 (g)	FeSO_4 (g)	CFM (g)	CFM (%)
CFM1	14,04	11,32	0,00	0,00
CFM2	14,04	11,32	0,17	14,64
CFM3	14,04	11,32	0,57	50,00
CFM4	14,04	11,32	0,98	85,36
CFM5	0,00	0,00	1,15	100,00

2.5 Caracterização dos adsorventes

2.5.1 Tamanho de partícula

Para determinar o tamanho de partícula, foi utilizado o equipamento Zetasizer Nano ZS90, da Malvern Panalytical. A faixa de medição varia de 3,8 nm a 100 micra, com o princípio de medição por espalhamento de luz eletroforético.

2.5.2 Fisissorção de nitrogênio

As amostras foram previamente secas a 100 °C por 24 horas em estufa como pré-secagem. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 150°C por 4 h, sob vácuo, para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome.

2.5.3 Difração de raios X

Para a difração de raios X foi utilizado um equipamento da marca BRUKER, modelo D2 PHASER, composto por um difratômetro de pó com um gerador de raios X convencional. As nanopartículas são compactadas sobre uma lâmina de acrílico em uma área de 4,90 cm². O feixe de raios-X difratado é registrado por um detector de cintilação. A varredura angular compreendeu o intervalo de 5° a 40° com passos de 0,0506°, a cada 2,0 segundos. Durante o tempo de medida, o difratômetro foi mantido nas condições de 30 kV e 10 mA.

2.5.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras de óxidos de ferro foi determinada usando TGA em equipamento Perkin Elmer, modelo STA 6000, para verificação da perda de massa. Cerca de 10-30 mg das amostras foram submetidas a aquecimento de 30 ° C a 600 °C a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio gasoso.

2.6 Estudo da adsorção e delineamento experimental

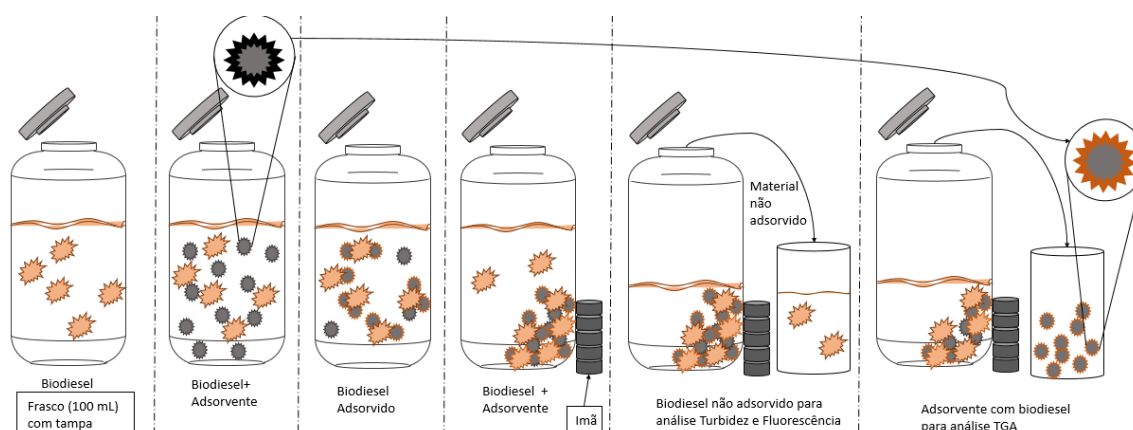
Para o desenvolvimento do estudo de adsorção do biodiesel foram avaliadas as variáveis independentes através do delineamento composto central rotacional (DCCR) 2² com 3 pontos centrais e 4 axiais, avaliando-se os fatores: pH (por meio da variação da concentração de ácido clorídrico) e tipo de adsorvente (diferentes concentrações de carvão), totalizando 11 ensaios (Tabela 2).

Os níveis utilizados nos pré-tratamentos foram fixados de acordo com estudos preliminares desenvolvidos pelos autores, pois não há trabalho semelhante na literatura.

Tabela 2 Planejamento do estudo de adsorção com óxido de ferro e CFM

Ensaio	Planejamento			Aplicação		
	Tipo adsorvente	Concentração HCl	CFM (%)	Concentração de HCl (mol/L)	pH	
1	Fatoriais	-1	-1	14,64	0,0036	4,90
2		-1	-1	14,64	0,0060	4,31
3		1	1	85,36	0,0036	4,81
4		1	1	85,36	0,0060	4,29
5	Axiais	-1,41	0	0,00	0,0048	3,70
6		+1,41	0	100,00	0,0048	4,22
7		0	-1,41	50,00	0,0031	4,70
8		0	+1,41	50,00	0,0065	4,25
9	Central	0	0	50,00	0,0048	4,45
10		0	0	50,00	0,0048	4,45
11		0	0	50,00	0,0048	4,47

O estudo da capacidade de adsorção do B100 no óxido de ferro foi realizado em frascos de vidro fechados com 100 mL de água saturada com 10 mL de biodiesel. Após a preparação, as amostras foram submetidas à agitação em incubadora Shaker por 24 horas. Em seguida, o adsorvente foi recuperado por separação magnética, usando um ímã de neodímio e depois seco por 24 horas em estufa a 60 °C (Figura 2).

**Figura 2** Procedimento de adsorção de B100.

O estudo da capacidade de adsorção foi realizado pela análise do adsorvente após o processo de adsorção contendo o biodiesel, por meio do método TGA, conforme Carmody et al. (2008). A mistura água/biodiesel, após a retirada do adsorvente, foi analisada pelo método de espectroscopia de fluorescência e turbidez, a fim de verificar diferença dessa mistura antes e após o processo de adsorção.

Com relação ao pH do meio, utilizou-se uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L⁻¹ e, após a sua adição à solução saturada de água-biodiesel, o pH foi medido com um phmetro digital HMCDB-150.

2.6.1 Análise termogravimétrica dos adsorventes após o procedimento de adsorção

Os adsorventes foram analisados após o processo de adsorção, sendo as análises realizadas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *campus* de Toledo - PR, em equipamento Perkin Elmer modelo STA 6000, para verificação da perda de massa. A temperatura da análise foi de 30 a 500 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em um ambiente de atmosfera controlada de nitrogênio.

2.6.2 Análise da turbidez antes e após o procedimento de adsorção

A turbidez da água saturada do biodiesel foi identificada antes e após o processo de adsorção (após 24 horas). As análises foram realizadas em um turbidímetro digital de bancada da marca TECNOPON com faixa de trabalho de 0-1000 NTU, resolução 0,01/0,1 e modelo TB-1000, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *campus* de Toledo - PR.

2.6.3 Análise de fluorescência da água saturada com biodiesel após o procedimento de adsorção

Os espectros de fluorescência da água saturada com biodiesel foram realizados após a retirada do adsorvente, utilizando-se um espectrofluorímetro marca Aminco, modelo SPF-500C e *software* 500, equipado com lâmpada de descarga Xenon de 300 W, com excitação mantida durante 277 nm. A voltagem da fotomultiplicadora foi de 800 V e fenda de 4 nm. Para essa análise, 5 mL da água com biodiesel, após a retirada do adsorvente, foram diluídos em 3 mL do solvente ciclohexano. Os frascos foram mantidos em agitação por 15 minutos e, com a separação de fases, retirou-se a fase superior e submeteu-a à análise de fluorescência. Esse procedimento foi necessário para realizar a extração do biodiesel contido na água, para verificar a sua fluorescência antes e após a adsorção no comprimento de onda 330 nm.

2.6.4 Análise estatística da adsorção

A verificação da significância de cada fator e suas interações sobre a adsorção do biodiesel, foi realizada pela avaliação do planejamento DCCR 2², utilizando-se o *software* STATISTICA. Após a análise exploratória dos dados, aplicou-se o teste de Pareto. Os fatores e suas interações foram analisados quanto à sua significância estatística ($p < 0,05$). A validade estatística do modelo foi verificada pelo teste-F (ANOVA). O processo de adsorção

foi otimizado pela Metodologia de superfície de resposta por meio do programa STATÍSTICA.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do biodiesel

O biodiesel utilizado é derivado de uma mistura de óleos vegetal e animal. O valor médio do IA foi de 0,40 mg/g e a viscosidade de 5,22 mm².s⁻¹. Com esses resultados, o B100 utilizado está enquadrado nos parâmetros permitidos pelo método ASTM D664, os quais são de 0,50 mg KOH.g⁻¹ e 3,0 a 6,0 mm².s⁻¹, respectivamente.

Morais et al. (2013) obtiveram como IA para o biodiesel de soja o valor de 0,27 mg KOH.g⁻¹. Ao analisar biodiesel derivado de gorduras animais, Hariprasath et al. (2019) obtiveram IA de 0,053 e 0,07 mg KOH.g⁻¹. O IA é uma análise que determina se o biodiesel está ou não com baixa acidez. Já a viscosidade é uma importante propriedade relacionada à atomização do combustível, bem como sua distribuição no motor (CÉSAR et al., 2018). A viscosidade do biodiesel de soja no trabalho de Morais et al. (2013) foi de 4,816 mm².s⁻¹. No trabalho desenvolvido por Sander et al. (2018), a viscosidade foi medida para diferentes tipos de biodiesel: sebo bovino, sebo suíno, frango e gordura de ganso e os valores obtidos foram de 0,0065 mm².s⁻¹; 0,0051 cm².s⁻¹; 0,0044 cm².s⁻¹; 0,0048 cm².s⁻¹, respectivamente.

A diferença na viscosidade para os tipos de biodiesel resulta das diferentes composições em ácidos graxos ésteres metílicos (PRATAS et al., 2011) e também das condições experimentais na síntese do biodiesel (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009). O aumento no comprimento da cadeia de ácidos graxos resulta na diminuição da densidade e no aumento da viscosidade. Por outro lado, os ésteres metílicos de ácidos graxos saturados têm densidade menor e viscosidade mais alta que os não saturados. O sebo bovino geralmente possui alta viscosidade devido à alta presença de ácidos graxos saturados (SANDER et al., 2018).

3.2 Caracterização dos adsorventes

Na Figura 3 observam-se os adsorventes de óxido de ferro sintetizados, óxido de ferro comercial e CFM.

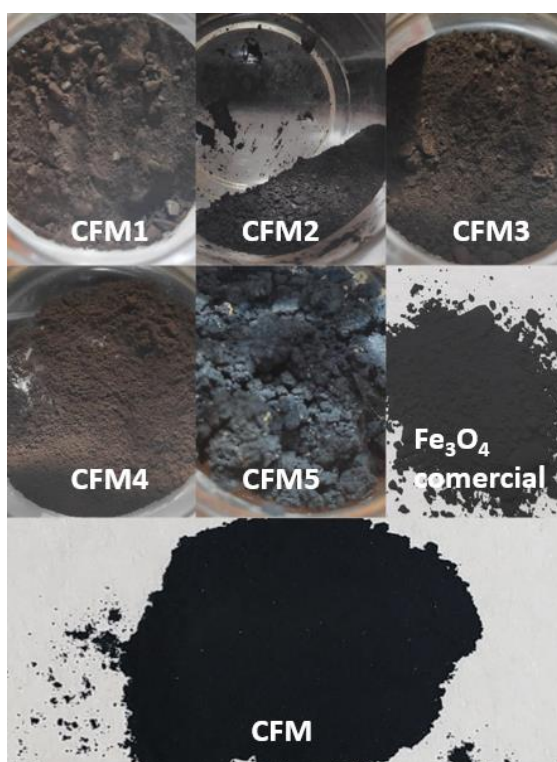


Figura 3 Adsorventes utilizados no estudo de adsorção de biodiesel.

A pigmentação do óxido de ferro depende da sua estrutura cristalina e do estado de oxidação. A magnetita é caracterizada pela coloração preta. Para efeito comparativo, na Figura 3 tem-se a magnetita comercial. À medida que se adiciona o carvão de folha de mandioca, a cor tende a ser marrom, característica da maghemita, indicando que pode ter ocorrido oxidação durante a síntese. A coloração também depende do tamanho final do cristal de óxido de ferro.

3.2.1 Tamanho das partículas

Na Tabela 3 tem-se a relação dos tamanhos médios obtidos para os adsorventes. O óxido de ferro comercial foi o que apresentou o menor tamanho: 82,83 nm e o tamanho do óxido sintetizado foi de 218,81nm. De acordo com Pang, Chin e Anderson (2007), um dos principais desafios tecnológicos na síntese de nanopartículas de magnetita é a capacidade de controlar com precisão seus tamanhos de partículas, dispersibilidade e estabilidade no meio solvente desejado.

No processo de coprecipitação foi utilizado o meio básico para a produção dos óxidos. O pH do meio reacional influencia no tamanho das partículas. No trabalho desenvolvido por Pang, Chin e Anderson (2007), o processo de coprecipitação foi realizado diversas vezes, variando-se o pH. Observaram que, com o pH entre 1,7 e 4,6, o tamanho das partículas foi de 82 nm e com o pH alto entre 9,4 e 12,2 foi de 58 nm.

Tabela 3 Tamanhos médios das partículas dos adsorventes

Adsorvente	Média dos tamanhos (nm)
CFM	124,52
Óxido de ferro comercial	82,83
CFM1	218,81
CFM2	207,03
CFM5	148,41

3.2.2 Fisissorção de nitrogênio

Os resultados de área superficial, volume de poros e tamanho dos poros após a análise área de superfície da nanopartícula de óxido de ferro, estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 Área superficial, volume e tamanho dos poros do adsorvente (Fe_3O_4)

Adsorventes	Área Superficial BET (m^2g^{-1})	Volume dos poros (cm^3g^{-1})	Tamanho dos poros (Å)
CFM	106,69	0,16	18,14
CFM1	79,21	0,19	41,05
CFM2	71,92	0,15	18,00
CFM4	67,60	0,18	18,07
CFM5	12,87	0,03	17,99

A área superficial específica diminuiu com o aumento da quantidade de carvão. De acordo com Kamel et al. (2020), o carvão apresenta alta área superficial, o que propicia maior capacidade de adsorção. A distribuição dos tamanhos dos poros indica que os adsorventes analisados são como microporos, devido ao diâmetro dos poros ser inferior a 20 Å. Apenas o CFM1 apresentou característica de mesoporo.

3.2.3 DRX

Na Figura 4 têm-se os padrões de difratograma dos óxidos de ferro sintetizados, do carvão de folha de mandioca e do óxido de ferro comercial. Observando o óxido de ferro comercial, este possui o padrão de difração de raios X de difração da magnetita, uma das formas mais comuns de óxidos de ferro. Segundo Debs et al. (2019), Mendonça et al. (2019), Ouertani et al. (2020) e Sawisai et al. (2019), os picos da magnetita são localizados em valores de 2θ de 18,3, 30,2, 35,6, 43,2, 53,5, 57,2, 62,8, 71,5 e 74,5°, que correspondem aos planos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) e (533). Em comparação, o óxido de ferro sintetizado apresentou intensidades menores para cada pico, reduzidos com o aumento da quantidade de carvão. Essas alterações estão associadas à redução de estrutura cristalina que ocorre com o aumento da quantidade de carvão.

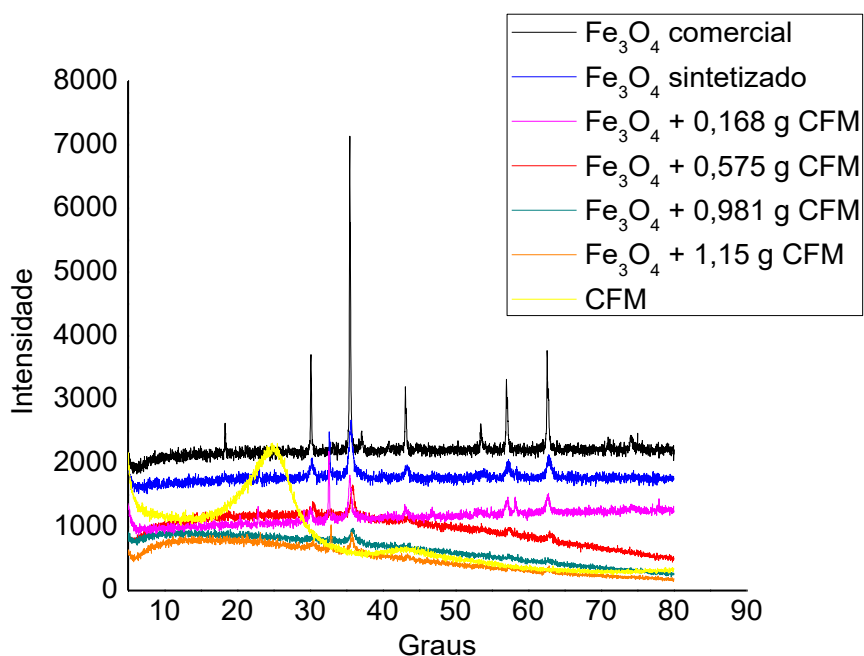


Figura 4 Difração de raios X dos adsorventes.

Os adsorventes podem estar na forma amorfa ou na forma cristalina, sendo que o termo cristalino se aplica a materiais que apresentam repetição regular no espaço tridimensional constituído de moléculas ou grupo de moléculas com ordenamento na sua estrutura.

O carvão não apresenta uma estrutura cristalina, mas sim amorfa. O mesmo foi observado de forma semelhante no trabalho de Sulaiman et al. (2018), que realizaram a ativação do caule de mandioca. À medida que aumenta a concentração de CFM ao óxido de ferro a estrutura apresenta mais característica amorfa, devido ao CFM e isso pode ser devido à saturação do óxido de ferro com o carvão. De acordo com Wu et al. (2008), o óxido de ferro tende a envolver o carvão ativado. Dependendo da proporção de óxido de ferro adicionado, ele pode recobrir total ou parcialmente o CFM.

3.2.4 TGA

A análise termogravimétrica fornece uma indicação da estabilidade relativa da superfície adsorvente contra degradação por aquecimento térmico à alta temperatura. No presente estudo, o óxido de ferro comercial manteve-se estável até 600 °C, sendo que seu ponto de fusão é de 1595 °C. Sawisai et al. (2019) também observaram essa estabilidade da magnetita por meio da análise termogravimétrica. Na Figura 5 tem-se a análise da perda de massa dos adsorventes.

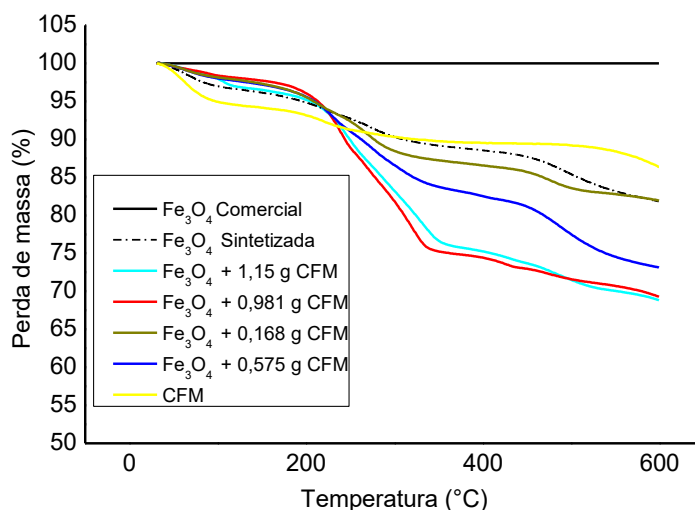


Figura 5 Perda de massa dos adsorventes pela análise TGA.

O óxido de ferro sintetizado teve maior perda de massa em relação ao produto comercial. A perda de massa até 100 °C se deve à presença de água nos adsorventes (SAWISAI et al., 2019). O mesmo foi observado para a magnetita sintetizada por El-Sheikh et al. (2019), situação em que o óxido de ferro foi produzido sob mesmas condições reacionais. A perda de massa do óxido de ferro é influenciada pelas condições do sistema de produção, sendo a temperatura uma delas. Ao variar a temperatura de 25, 50 e 80 °C a perda de massa foi menor para aquele com meio reacional de 80 °C (EL-SHEIKH et al., 2019).

Para os adsorventes com a presença de carvão, as perdas iniciais da massa são aproximadas, porém com a maior presença do carvão, a perda de massa é acentuada. A perda da massa inicial também pode ser atribuída à presença de sulfato e nitrato que não reagiram durante a coprecipitação e que, quando submetidos ao aquecimento no TGA, são convertidos a SO₂.

Os adsorventes com as menores quantidades de carvão se mantiveram mais estáveis. Dessa forma, à medida que se aumenta a presença de carvão, ocorre uma perda maior de massa, que provavelmente é devido à oxidação deste.

3.3 Adsorção

Com o planejamento fatorial realizado foi possível estudar o processo adsorptivo dos adsorventes em contato com biodiesel, por meio da determinação das condições ótimas do processo, avaliando-se a relação dos efeitos principais sobre as variáveis respostas:

percentual de perda de massa de biodiesel contido no adsorvente, redução da intensidade da fluorescência do biodiesel e da turbidez da mistura água/biodiesel.

3.3.1 Determinação da perda de massa de biodiesel após o processo de adsorção

Na Figura 6 têm-se os resultados do TGA para os adsorventes com biodiesel. Para todas as amostras, houve uma perda de massa elevada até 100 °C. O adsorvente com biodiesel que apresentou a maior perda foi o óxido de ferro sintetizado. Subtraindo-se a perda de massa do adsorvente com biodiesel (Figura 6) da perda do adsorvente sem o biodiesel (Figura 5) até a temperatura de 570 °C, tem-se o valor de biodiesel adsorvido (Tabela 5).

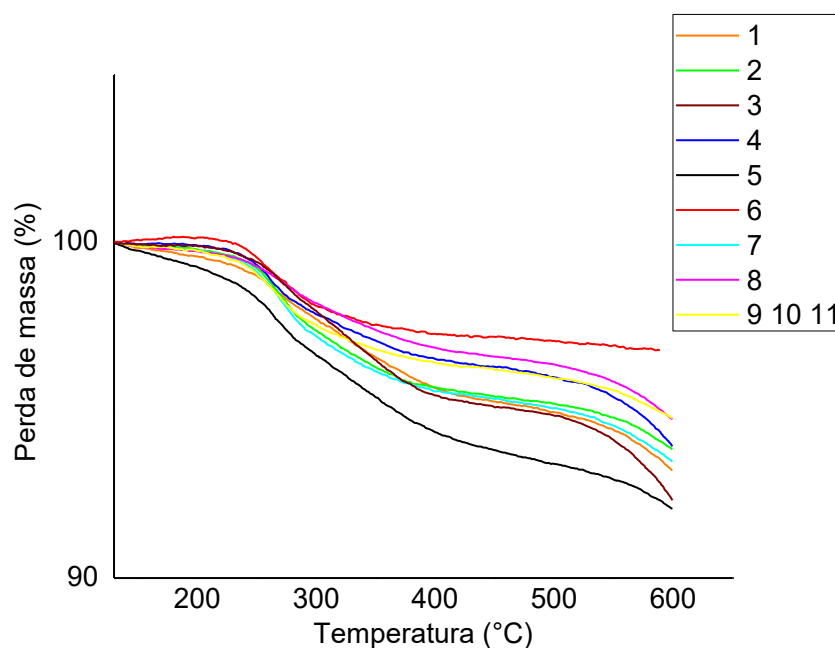


Figura 6 Perda de massa para os adsorventes com biodiesel.

Tabela 5 Perda de massa considerando a diferença entre TGA dos adsorventes com TGA dos adsorventes com biodiesel (0 °C a 570 °C).

Ensaio	Condições		Perda de massa (%)	
	Tipo de adsorvente (%)	Concentração HCl (mol/L)		
1	Fatoriais	14,64	0,0036	21,20
2		14,64	0,0060	18,10
3		85,36	0,0036	10,60
4		85,36	0,0060	3,90
5	Axiais	0,00	0,0048	27,90
6		100,00	0,0048	1,00
7		50,00	0,0031	9,70
8		50,00	0,0065	7,60
9	Central	50,00	0,0048	8,90
10		50,00	0,0048	8,60
11		50,00	0,0048	8,80

Uma forma de apresentar os resultados obtidos é o uso da superfície de resposta (Figura 7a e 7b) e, quanto aos efeitos significativos, é por meio do gráfico de efeitos padronizados (Gráfico de Pareto), conforme Figura 7c.

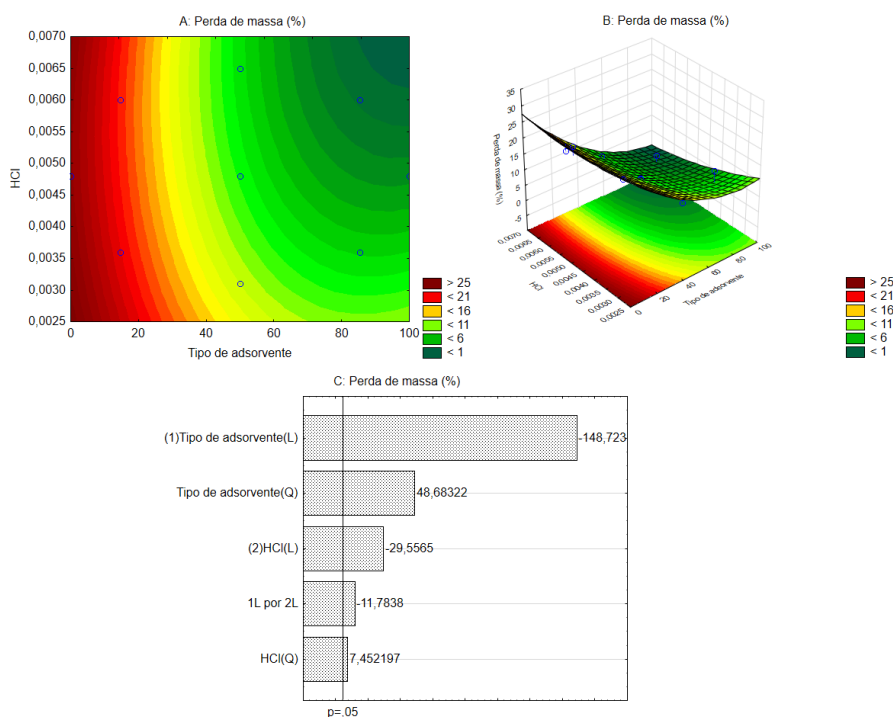


Figura 7 Perda de massa de biodiesel; a) Superfície ajustada; Variável: % perda de massa de biodiesel (*PMB*); b) Superfície de resposta tridimensional; c) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados; Variável: *PMB*.

Na Figura 7 visualiza-se o ajuste de superfície de resposta. De acordo com o diagrama de Pareto (Figura 7c), os coeficientes mais significativos para o ajuste de superfície se devem ao TA, sendo seus coeficientes linear e quadrático os mais importantes para o ajuste de superfície. A maior perda de massa é atingida para as menores concentrações de CFM, ou seja, maiores porcentagens de óxido de ferro por grama de

adsorvente, como visualizado nas figuras 7a e 7b. A interação linear entre TA e Cac foi negativa e cerca de 8,4 vezes menor que a soma dos coeficientes linear e quadrático do TA, indicando que a menor presença de CFM e maior concentração de ácido propiciam uma maior resposta em adsorção de biodiesel.

Na Figura 7b, considerando que essa perda representa o biodiesel adsorvido pelos adsorventes aplicados, a alteração da concentração de pH no meio não influencia na adsorção do biodiesel quando o adsorvente é apenas a magnetita sintetizada sem a presença do CFM. Porém, à medida que aumenta a presença do CFM, a concentração de HCl influencia na adsorção, diminuindo sua capacidade. Quanto maior a presença de óxido de ferro, maior é a perda de massa, indicando, provavelmente, a correlação proporcional de que há maior adsorção do biodiesel quando há maior quantidade deste adsorvente.

A Equação 1 representa o modelo ajustado para os resultados. Todos os coeficientes sejam lineares ou quadráticos, são significativos. O modelo escolhido foi o que apresentou melhores resultados de adsorção, sendo verificado um coeficiente de correlação R^2 de 0,9944, ou seja, 99,44% da variabilidade dos dados podem ser explicadas pelo modelo.

$$\text{PMB} = +35,34 - 0,37 \cdot \text{TA} + 0,0025 \cdot \text{TA}^2 - 3463,13 \cdot \text{Cac} + 332652,37 \cdot \text{Cac}^2 - 21,21 \cdot \text{TA} \cdot \text{Cac} + 0 \quad (1)$$

Na Tabela 6 têm-se os valores de F e P para as variáveis analisadas. Os dados reproduzem o que está sendo observado no gráfico de Pareto. A perda de massa de biodiesel foi significativa ($p < 0,001$) e possui alto valor de F.

Tabela 6 Resumo da ANOVA para a perda de massa do biodiesel na análise de TGA

	Soma quadrados	GL	MS	Valor F	Valor-p
1-Tipo de adsorvente (L)	516,0976	1	516,0976	22118,47	0,000045
Tipo de adsorvente (Q)	55,3013	1	55,3013	2370,06	0,000422
2-HCl (L)	20,3836	1	20,3836	873,58	0,001143
HCl (Q)	1,2958	1	1,2958	55,54	0,017534
1L por 2Q	3,2400	1	3,2400	138,86	0,007125

O carvão possui carbonila pertencente ao grupo de ácidos carboxílicos e o material em estudo tem predominância de carga superficial negativa, pois o meio reacional a que foi submetido está acima do seu valor PCZ, que é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra, sendo o PCZ do CFM igual a 2,0 (COLOMBARI NETO; CAETANO; DRAGUSKI, 2017).

Na Figura 8 apresenta-se a reta referente aos valores adsorvidos preditos (Y1) frente aos pontos experimentais de perda de massa no TGA. Os pontos estão simetricamente colocados em relação à reta ajustada.

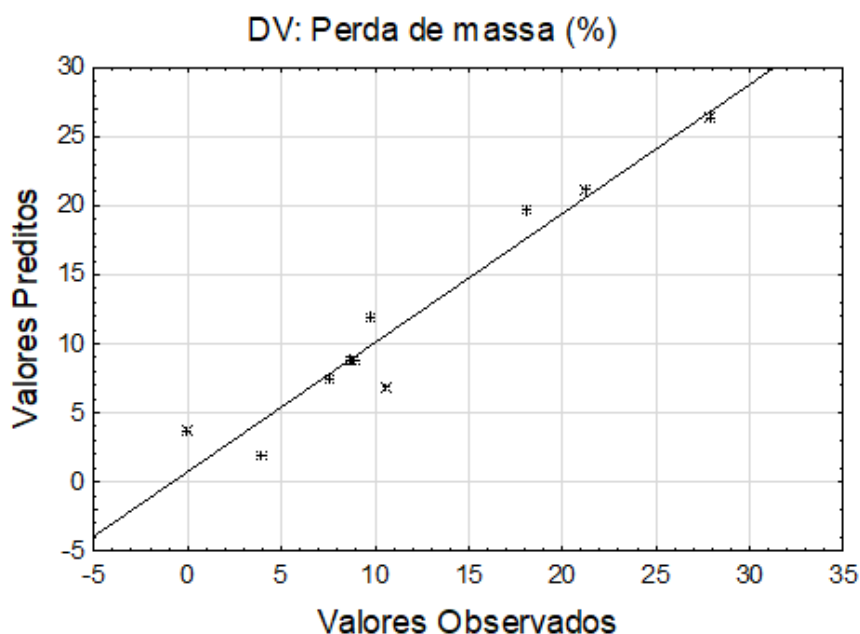


Figura 8 Valores preditos frente aos experimentais, referentes à perda de massa de biodiesel.

3.3.2 Fluorescência da mistura água/biodiesel após o processo de adsorção

Após o processo de adsorção, foi determinado o comprimento de onda de absorção do biodiesel, por meio de uma varredura das soluções de trabalho no espectrofotômetro para determinação do comprimento de onda máximo de absorção. Segundo Magalhães et al. (2014) e Michels et al. (2017), a análise de fluorescência é um método analítico para verificar a presença de compostos que caracterizam o biodiesel, pois estes possuem ligações duplas alternadas responsáveis pela emissão de luz, que podem ser utilizadas para verificar a redução de espécies presentes no biodiesel. Estudos para estimar a fluorescência foram realizados por Magalhães et al. (2014), os quais analisaram a fluorescência de biodieseis (soja, milho, canola e girassol), com objetivo de investigar as moléculas responsáveis pela fluorescência no biodiesel.

A análise de espectrofotometria de fluorescência foi realizada com o objetivo de verificar a quantidade do biodiesel contido na água após o processo de adsorção. Os resultados são mostrados na Figura 9, na qual se observa que a maior intensidade foi apresentada para o próprio biodiesel que possui uma fluorescência em torno de 4 mA e, após a adição dos adsorventes, a intensidade da fluorescência foi próxima a 1. Isso indica que houve a redução de cerca de 75% de biodiesel presente no meio aquoso, corroborando os resultados de perdas de massa observados na análise termogravimétrica do adsorvente com o biodiesel. O óxido de ferro sem o carvão foi o que apresentou menor intensidade, indicando menor concentração de biodiesel na água após o processo de adsorção.

Conforme se aumenta o percentual de carvão de folha de mandioca ao óxido de ferro, a adsorção do biodiesel é menor.

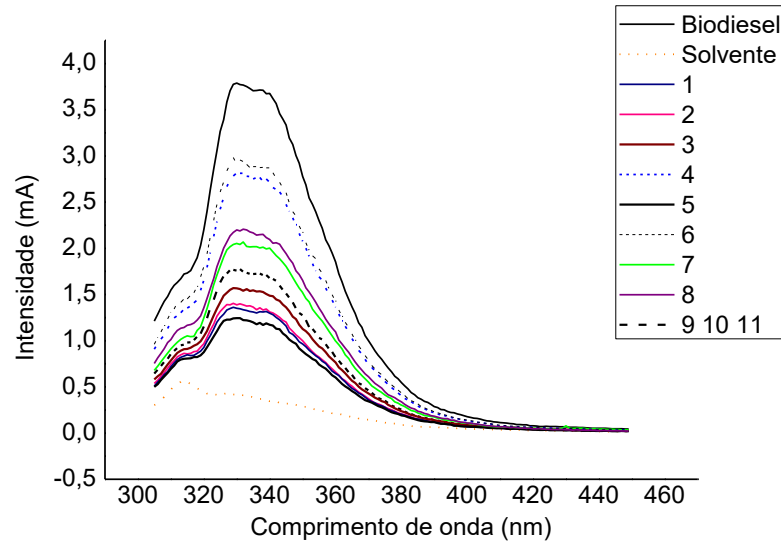


Figura 9 Espectros de fluorescência do biodiesel com diminuição da intensidade da fluorescência, em função do adsorvente utilizado, sob excitação em 277 nm.

O aumento de biodiesel no meio aquoso provoca o aumento da intensidade de fluorescência e forma uma emulsão que contribui para a alta turbidez do meio. Conforme ocorre a redução dessa substância no meio contaminado, este torna mais translúcido, reduzindo o espalhamento, e, conseqüentemente, influenciando a banda de fluorescência e a turbidez. Na Figura 10 observa-se a superfície de resposta linear e tridimensional e o gráfico de Pareto para os resultados obtidos pela fluorescência.

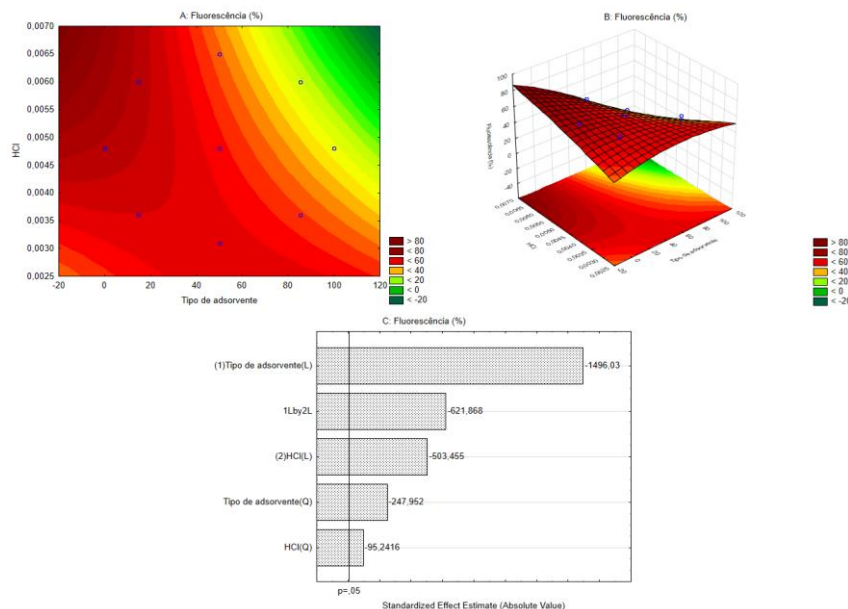


Figura 10 Redução da fluorescência do biodiesel (%); a) Superfície ajustada; Variável: redução da fluorescência do biodiesel (%) (*RFB*); b) Superfície de resposta tridimensional; c) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados; Variável: *RFB*.

No diagrama de Pareto (Figura 10c), verifica-se que os efeitos são significativos, sendo o TA o efeito de maior importância de forma negativa, indicando que a maior redução do comprimento de onda 330 nm ocorre quando se tem a menor presença de CFM. Dessa forma, tem-se que as misturas saturadas água/biodiesel, quando submetidas ao processo de adsorção com CFM, mostram menor capacidade de adsorção, corroborando os resultados observados na análise de perda de massa.

O modelo apresentado para a redução da fluorescência do biodiesel foi significativo ($p < 0,001$) (Tabela 7), sendo verificado um coeficiente de correlação R^2 de 0,8763, ou seja, 87,63% da variabilidade dos dados podem ser explicadas pelo modelo (Equação 2).

$$\text{RFB} = 24,68 + 0,7 \cdot \text{TA} - 0,0021 \cdot \text{TA}^2 + 12211,76 \cdot \text{Cac} - 700423,6 \cdot \text{Cac}^2 - 184,4 \cdot \text{TA} \cdot \text{Cac} + 0 \quad \text{Eq. (2)}$$

Tabela 7 Resumo da ANOVA para redução da absorvância

	Soma quadrados	GL	MS	Valor F	Valor-p
1-Tipo de adsorvente (L)	1417,463	1	1417,463	2238099	0,000000
Tipo de adsorvente (Q)	38,937	1	38,937	61480	0,000016
2-HCl (L)	160,529	1	160,529	253467	0,000004
HCl (Q)	5,745	1	5,744	9071	0,000110
1L por 2Q	244,922	1	244,922	386720	0,000003

Na Figura 11 apresenta-se a reta referente aos valores de absorvância preditos (Y_1), frente aos pontos experimentais da redução da fluorescência do biodiesel.

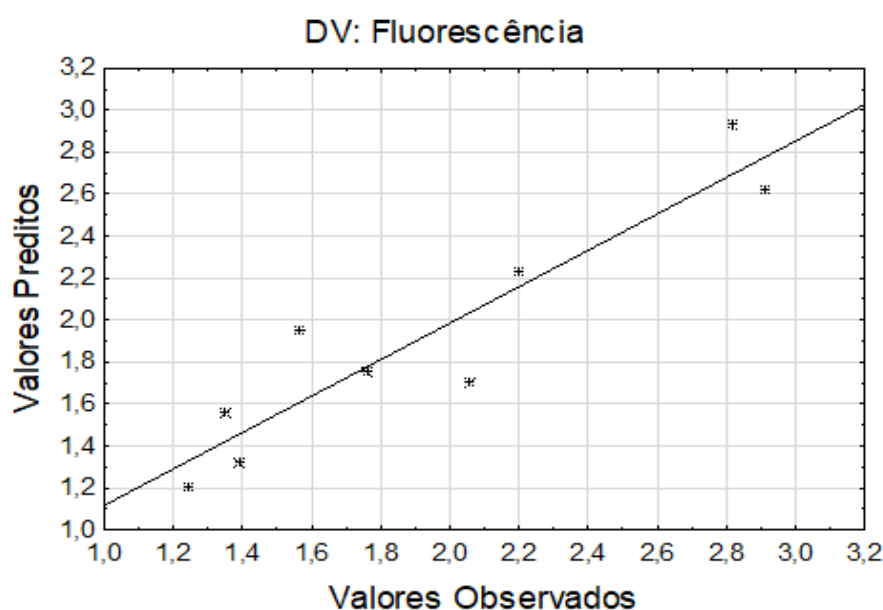


Figura 11 Valores preditos frente aos experimentais, referentes à redução da fluorescência do biodiesel.

Semelhante ao observado nos dados de TGA (Figura 7), a fluorescência indica uma redução na quantidade de biodiesel com a redução dos valores de tipo de adsorvente. O aumento da acidez intensifica essa redução, resultado não observado para a TGA.

3.3.3 Turbidez da mistura água/biodiesel após o processo de adsorção

A turbidez reflete a presença de sólidos em suspensão e dissolvidos, os quais absorvem ou dispersam a luz. O valor da turbidez para a água saturada com biodiesel foi de 713 NTU e, após o processo de adsorção os valores de turbidez, variaram de 7 a 120 NTU após 24 horas do processo de adsorção. O menor valor foi observado para a amostra que tinha como adsorvente o óxido de ferro sintetizado sem a presença de carvão. Na Figura 12 têm-se a superfície de resposta linear (12a) e a superfície de resposta tridimensional (12b); para demonstrar os efeitos significativos, na 12c tem-se o gráfico de Pareto.

De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 12c), os efeitos são significativos, sendo o TA o efeito de maior importância para o valor da turbidez. O valor positivo indica que, quanto maior a presença de CFM no adsorvente, maior é a turbidez da mistura, conseqüentemente, tem-se mais biodiesel, indicando que a adsorção é menos eficaz quando se tem CFM no adsorvente.

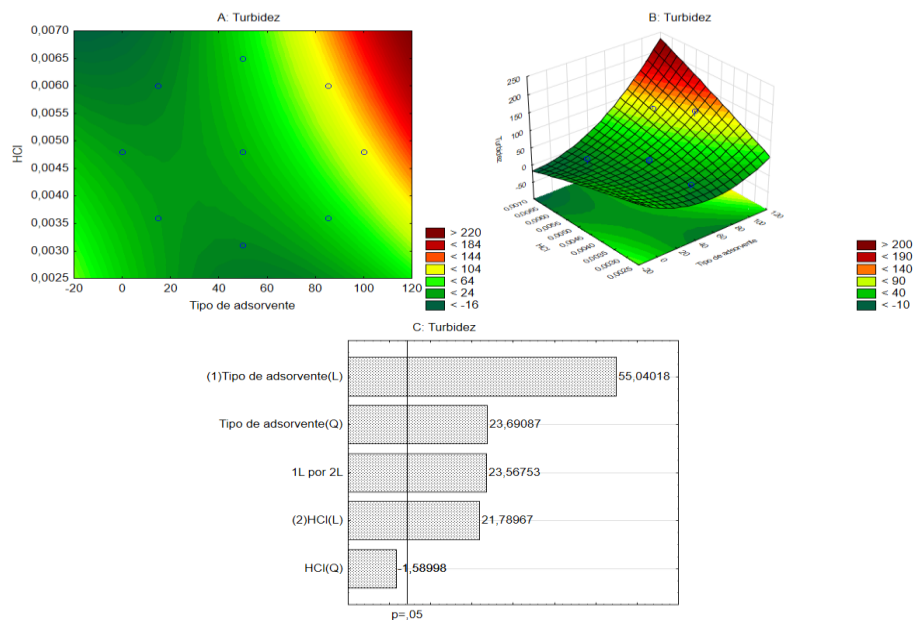


Figura 12 Turbidez; a) Superfície ajustada; Variável: turbidez da mistura NTU (TM); b) Superfície de resposta tridimensional; c) Gráfico de Pareto de efeitos padronizados; Variável: *TM*.

Nos gráficos de superfície de resposta (12a e 12b) é possível observar-se que a maior turbidez ocorre quando se tem mais CFM, semelhante ao que é observado por outras técnicas: o aumento de óxido de ferro no carvão ativo favorece a retirada do biodiesel e

redução da turbidez. A presença de HCl não foi significativa no meio. O modelo apresentado para turbidez foi significativo, sendo verificado um coeficiente de correlação R^2 de 0,8814, ou seja, 88,14% da variabilidade dos dados podem ser explicadas pelo modelo (Equação 3).

$$TM=56,47-2,41*TA+0,01*TA^2-4590,45*CAc-709737,93*CAc^2+424,20*TA*CAc+0, R2=88,14\%$$

Eq. (3)

Tabela 8 Resumo da ANOVA para a redução da turbidez

	Soma quadrados	GL	MS	Valor F	Valor-p
1-Tipo de adsorvente (L)	7068,65	1	7068,65	3029,421	0,000330
Tipo de adsorvente (Q)	1309,60	1	1309,60	561,257	0,001777
2-HCl (L)	1107,84	1	1107,84	474,790	0,002100
HCl (Q)	5,90	1	5,90	2,528	0,252800
1L por 2Q	1296,00	1	1296,00	555,429	0,001796

Na Figura 13 apresenta-se a reta referente aos valores preditos (Y1), frente aos pontos experimentais de turbidez das misturas.

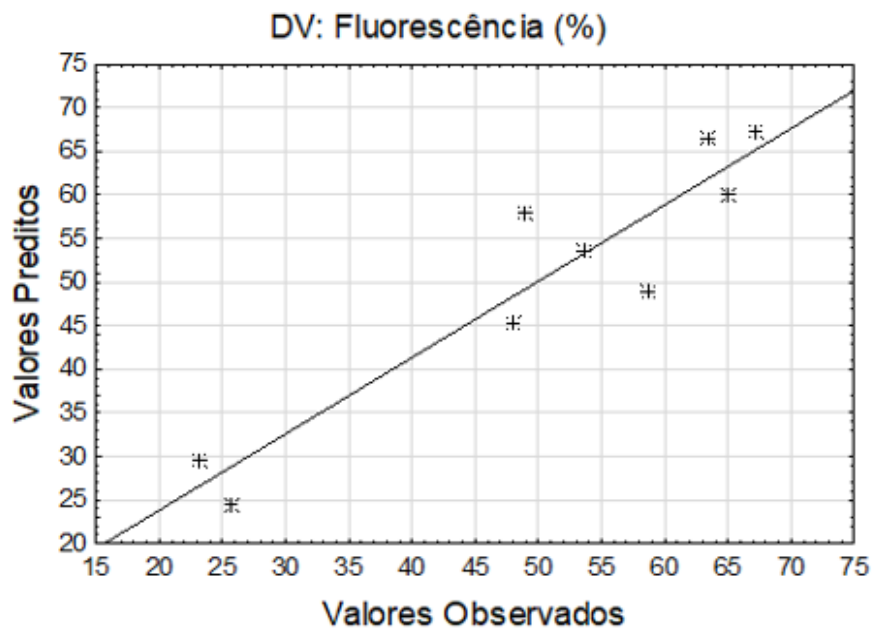


Figura 13 Valores preditos frente aos experimentais, referentes à turbidez da mistura.

4 CONCLUSÕES

Ao analisar as características dos adsorventes sintetizados, verificou-se que o óxido de ferro apresentou o menor tamanho com 82,83 nm e o CFM de 124,52 nm. O tamanho do material reduziu à medida que se aumentou a concentração de CFM. Com relação ao DRX, caracterizaram-se os adsorventes como magnetita e com a maior proporção de CFM tem-se uma redução da cristalinidade dos materiais. Já na análise de TGA, quando se tem mais CFM no óxido de ferro sem o biodiesel, a perda de massa dos adsorventes é maior.

No estudo de adsorção, o modelo com melhor ajuste foi o quadrático para a análise de superfície de resposta. A maior presença de óxido de ferro gera maior perda de massa, indicando a maior adsorção do biodiesel quando há maior quantidade desse adsorvente.

A análise de fluorescência foi verificada pela redução da intensidade de bandas que representam o biodiesel na água. O resultado corroborou os dados da perda de massa de biodiesel, uma vez que, quanto maior a concentração de CFM, mais intensa foram as bandas características do biodiesel, logo, a capacidade de adsorção foi reduzida.

Ao analisar a turbidez após o processo de adsorção, verificou-se que quanto maior é concentração de CFM maior a turbidez da mistura. Conseqüentemente, tem-se mais biodiesel, indicando que a adsorção é menos eficaz quando se tem CFM no adsorvente.

O óxido de ferro é um adsorvente promissor para a remoção de biodiesel presente na água, já que a presença de duplas ligações favorece a sua remoção, pois a interação com o óxido acontece mais facilmente. O aumento da concentração do CFM não melhorou a remoção do biodiesel.

REFERÊNCIAS

BEAKOU, B.H.; EL HASSANI, K.; HOUSSAINI, M.A.; BELBAHLOUL, M.; OUKANI, E.; ANOUAR, A. Novel activated carbon from manihot esculenta Crantz for removal of methylene blue. **Sustainable Environment Research**, v. 27, p. 215-222, 2017.

CARMODY, O.; FROST, R.; XI, Y.; KOKOT, S. Selected adsorbent materials for oil-spill cleanup. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, p. 809-816, 2008.

MORAIS, V.S.; DE CASTRO, E.V.R.; CARNEIRO, M.T.W.D.; BRANDÃO, G.P. Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. **Química Nova**, v. 36, p. 587-592, 2013.

DEBS, K.B.; CARDONA, D.S.; DA SILVA, H.D.T.; NASSAR, N.N.; CARRILHO, E.N.V.M.; HADDAD, P.S.; LABUTO, G. Oil spill cleanup employing magnetite nanoparticles and yeast-based magnetic bionanocomposite. *Journal of Environmental Management*, v. 230, p. 405-412, 2019.

DOSHI, B.; SILLANPÄÄ, M.; KALLIOLA, S. A review of bio-based materials for oil spill treatment. **Water Research**, v. 135, p. 262-277, 2018.

EL-SHEIKH, A. H.; AL-SALAMIN, R. M.; ALSHAMALY, H. S.; TAHBOUB, D. M.; AL-DEGS, Y. S.; FASFOUS, I. I.; AL-HASHIMI, N.N.; ABDELGHANI, J. I. Effect of varying deposition conditions of magnetite on sawdust on the physiochemical properties of the prepared composites. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

ENWEREMADU, C.C.; MBARAWA, M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2205–2224, 2009.

GANGRADEY, R.; TANNA, V.L.; MUKHERJEE, S.; MISHRA, J.; NAYAK, P.; PANCHAL, P. Activated Charcoal cooled to Liquid Helium temperature Exhibiting Pumping For Hydrogen and Helium gases. **Vacuum**, v. 172, p. 109026, 2020.

HARIPRASATH, P.; VIJAYAKUMAR, V.; SELVAMANI, S.T.; VIGNESHWAR, M.; PALANIKUMAR, K. Some Studies on Waste Animal Tallow Biodiesel Produced by Modified Transesterification Method Using Heterogeneous Catalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 16, p. 1271–1278, 2019.

HURLEY, K.R.; RING, H.L.; ETHERIDGE, M.; ZHANG, J.; GAO, Z.; SHAO, Q.; KLEIN, N.D.; SZLAG, V.M.; CHUNG, C.; REINEKE, T.M.; GARWOOD, M.; BISCOF, J.C.; HAYNES, C.L. Predictable heating and positive MRI contrast from a mesoporous silicacoated iron oxide nanoparticle. **Molecular pharmaceuticals**, v. 13, p. 2172-2183, 2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ - IAL. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v.1: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246. (Capítulo XVI - Óleos e Gorduras Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos - 4ª Edição 1ª Edição Digital 596 – IAL)

JI, H.; XIE, W.; LIU, W.; LIU, X.; ZHAO, D. (2019). Sorption of dispersed petroleum hydrocarbons by activated charcoals: Effects of oil dispersants. **Environmental Pollution**, v. 256, p. 113416, 2019.

JIN, L.; ZENG, Z.; KUDDANNAYA, S.; WU, D.; ZHANG, Y.; WANG, Z. Biocompatible, Free-Standing Film Composed of Bacterial Cellulose Nanofibers–Graphene Composite, **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 1011-1018, 2016.

KAMEL, S.; EL-SAKHAWY, M.; ANIS, B.; TOHAMY, H.A.S. Graphene: Structure, Synthesis, and Characterization; a brief review. *Egyptian Journal of Chemistry*, v. 63, 2020.

KARAKASI, O.K.; MOUTSATSOU, A. Surface modification of high calcium fly ash for its application in oil spill clean up, **Fuel**, v. 89, p. 3966-3970, 2010.

KARRI, R.R.; SAHU, J.N. Modeling and optimization by particle swarm embedded neural network for adsorption of zinc (II) by palm kernel shell based activated carbon from aqueous environment. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 178-191, 2018.

LIU, H.; WANG, C.; ZOU, S.; WEI, Z.; TONG, Z. Simple, Reversible Emulsion System Switched by pH on the Basis of Chitosan without Any Hydrophobic Modification. **Langmuir**, v. 28, p. 11017-11024, 2012.

MAGALHÃES, K.F.; CAIRES, A.R.L.; SILVA, M.S.; ALCANTARA, G.B.; OLIVEIRA, S.L. Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for this effect. **Fuel**, v. 119, p. 120-128, 2014.

MARDOYAN, A.; BRAUN, P. Analysis of Czech subsidies for solid biofuels. **International Journal of Green Energy**, v. 12, p. 405-408, 2015.

McGILLICUDDY, E.; MORRISON, L.; CORMICAN, M.; DOCKERY, P.; MORRIS, D. Activated charcoal as a capture material for silver nanoparticles in environmental water samples. **Science of The Total Environment**, v. 645, p. 356–362, 2018.

MENDONÇA, E.S.D.T.; FARIA, A.C.B.; DIAS, S.C.L.; ARAGÓN, F.F.H.; MANTILLA, J.C.; COAQUIRA, J.A.H.; DIAS, J.H. Effects of silica coating on the magnetic properties of magnetite nanoparticles. **Journal of Surfaces and Interfaces of Materials**, v. 14, p. 34-43, 2019.

MICHELS, F.S.; TRINDADE, M.A.G.; FALCÃO, E.A.; GUIMARÃES, R.C.A.; OLIVEIRA, S.L.; CAIRES, A.R.L. The effect of the excitation light intensity during on-line monitoring of biodiesel by fluorescence spectroscopy. **Fuel**, v. 193, p. 395-400, 2017.

MORALES, F.; SAGREDO, V.; TORRES, T.; MÁRQUEZ, G. Characterization of magnetite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method. **Ciencia e Ingeniería Neogranadina**, v. 40, p. 39-44, 2019.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Adsorption of copper from aqueous solution by activated carbons obtained by pyrolysis of cassava peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p. 188–193, 2010.

COLOMBARI NETO, J.; CAETANO, J.; DRAGUSKI, D.C. Obtenção de carvão ativado a partir folhas de mandioca e sua aplicabilidade na adsorção do corante azul de metileno. 3º Encontro Anual de Iniciação Científica, Tecnológica e Inovação. Unioeste, Cascavel PR, 2017.

OMOTOSHO, O.; AMORI, A. Effect of zinc chloride activation on physicochemical characteristics of cassava peel and waste bamboo activated carbon. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 10, p. 815-820, 2016.

OUERTANI, B.; BIDOUK, G.; OUERTANI, R.; TEYS, B.; EZZAOUIA, H. Effect of the ruthenium incorporation on iron oxide phases synthesis, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , at low annealing temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, 2020.

PANG, S.C.; CHIN, S.F.; ANDERSON, M.A. Redox equilibria of iron oxides in aqueous-based magnetite dispersions: Effect of pH and redox potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 94-101, 2007.

POOJA, N.S.; SAJEEV, M.S.; JEEVA, M.L.; PADMAJA, G. **Bioethanol production from microwave-assisted acid or alkali-pretreated agricultural residues of cassava using separate hydrolysis and fermentation (SHF)**. 3 Biotech. 8, 69, 2018.

PRATAS, M.J.; FREITAS, S.; OLIVEIRA, M.B.; MONTEIRO, S.C.; LIMA, A.S.; COUTINHO, J.A. Densities and viscosities of minority fatty acid methyl and ethyl esters present in biodiesel, **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 2175-2180, 2011.

SANDER, A.; ANTONIJE KOŠČAK, M.; KOSIR, D.; MILOSAVLJEVIĆ, N.; PARLOV VUKOVIĆ, J.; MAGIĆ, L. (2018). The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality. **Renewable Energy**, v. 118, p. 752–760, 2018.

SANGON, S.; HUNT, A.J.; ATTARD, T.M.; MENGCHANG, P.; NGERNYEN, Y.; SUPANCHAIYAMAT, N. Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1128-1139, 2018.

SAWISAI, R.; WANCHANTHUEK, R.; RADCHATAWEDCHAKOON, W.; SAKEE, U. Simple continuous flow synthesis of linoleic and palmitic acid-coated magnetite nanoparticles. **Surfaces and Interfaces**, v. 17, p. 100344, 2019.

SULAIMAN, N.S.; HASHIM, R.; MOHAMAD, A.; DANISH, M.; SULAIMAN, O. Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1422-1430, 2018.

TAPPIBAN, P.; SMITH, D.R.; TRIWITAYAKORN, K.; BAO, J. Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, p. 167-180, 2019.

YAGHMOUR, F. Are oil spills a key mortality factor for marine turtles from the eastern coast of the United Arab Emirates? **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, p. 110624, 2019.

YAKOUT, S.M.; HASSAN, M.R.; ABDELTAWAB, A.A.; ALY, M.I. Sono-sorption efficiencies and equilibrium removal of Triphenylmethane (crystal violet) dye from aqueous solution by activated charcoal. **Journal of Cleaner Production**, 2019.

ZHANG, T.; LI, Z.; LV, Y.; LIU, Y.; YANG, D.; LI, Q.; QIU, F. Recent progress and future prospects of oil-absorbing materials. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. p. 2018.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de nanomateriais magnéticos como o óxido de ferro, os quais são de fácil manipulação e comercialmente baratos, pode ter seu desempenho como adsorvente melhorado por meio da combinação do óxido de ferro com outro material como, por exemplo, o CFM.

Entretanto, o uso combinado do óxido de ferro com o adsorvente CFM não foi muito eficaz. Com relação ao pH do meio reacional, quando se tem apenas a Fe_3O_4 , a variação da concentração do HCl é indiferente para a adsorção, porém quando se tem o CFM, quanto menor o pH menor é a adsorção. A recuperação ou reutilização dos adsorventes não foram investigadas nesta pesquisa.

A partir dos resultados obtidos no presente estudo é possível afirmar que:

- a) O óxido de ferro possui uma maior tendência a adsorver o biodiesel do que o diesel. A interação do diesel com o adsorvente é dificultada pelo fato de ser composto por átomos de carbono e hidrogênio.
- b) Em relação aos adsorventes sintetizados, com o aumento da concentração de CFM, a cristalinidade do material é reduzida e a perda de massa no TGA é maior;
- c) A presença do CFM não favoreceu a adsorção, sendo necessários estudos futuros.