

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

RENATA SANTOS SEIXAS

**REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM MEIO AQUOSO
UTILIZANDO SORVENTES E COMPÓSITO DE FERRITA EM
PARAFINA**

Rio de Janeiro

2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RENATA SANTOS SEIXAS

**REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM MEIO AQUOSO
UTILIZANDO SORVENTES E COMPÓSITO DE FERRITA EM
PARAFINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. André Ben-Hur Silva Figueiredo –
D.C.
Co-orientador: Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D.

Rio de Janeiro
2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RENATA SANTOS SEIXAS

REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM MEIO AQUOSO
UTILIZANDO SORVENTES E COMPÓSITO DE FERRITA EM
PARAFINA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Professor André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C.

Co-orientador: Professor Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D.

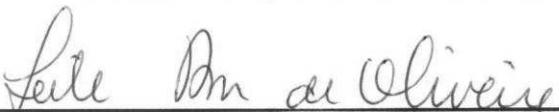
Aprovada em 21 de maio de 2015 pela seguinte Banca Examinadora:



Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C. do IME – Presidente



Prof. Lilian Pantoja Sosman – D.C. da UERJ



Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz – D.C. do IME



Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D. do IME

Rio de Janeiro
2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, sem ti nada teria feito. Toda a minha gratidão pelas bênçãos concedidas ao longo dessa jornada.

Aos meus pais, Seixas e Rubicelma, meus maiores motivadores, conselheiros e financiadores dessa trajetória acadêmica. Sem medir esforços, vocês sempre foram o meu trampolim, para que eu pudesse ir além. A vocês todo o meu amor, essa conquista é nossa.

À minha irmã Caroline, pelo carinho e parceria prazerosa.

Ao meu querido esposo Gabriel, principalmente pela paciência em ouvir todas as minhas reclamações, por me entender e compartilhar comigo desse momento cheio de percalços.

À minha família, tios, avós, primos, cunhadas e sogros pela torcida perene a favor do meu sucesso, e em especial a vovó Joana pelas orações.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. André Ben-Hur, a quem admiro, pela pessoa tão “humana” e compreensiva. Sou grata por toda a contribuição dada ao trabalho. Agradeço também ao meu segundo orientador, Prof. Dr. Ronaldo Sérgio de Biasi, por corrigir e agregar valor ao trabalho otimizando os resultados.

À “amiga-irmã” Bárbara, pela companhia durante todo o tempo do mestrado, você foi a minha família no Rio. O meu muito obrigada por tudo, amizade, incentivo, ajuda e puxões de orelha. Sem você esse caminho teria sido muito mais pesado.

À Daniele, colega de curso que me ajudou muito na reta final com resultados. Sempre me aconselhando e tentando me manter calma.

Aos meus amigos, pessoas especiais que me apoiaram durante todo tempo de pesquisa, que entenderam minhas ausências e que sempre acreditaram em mim.

Agradeço ao CBPF por permitir o uso do laboratório de raios X e toda equipe pelo suporte prestado.

Agradeço ao Major Marcelo do Laboratório de Infravermelho da seção de Engenharia Química do IME, pela utilização do equipamento para caracterização.

Agradeço ao Joel do Laboratório de Microscopia da seção de Engenharia de Materiais e Mecânica do IME, pela ajuda fundamental na realização das análises feitas no MEV. Por fim, agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	7
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	12
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO.....	15
2 SORÇÃO E SORVENTES	16
2.1 Absorção	17
2.2 Adsorção	17
2.3 Perlita	21
2.3.1 Introdução.....	21
2.3.2 Perlita Pura.....	22
2.3.3 Perlita Expandida.....	23
2.4 Bagaço de Cana-de-açúcar.....	25
3 MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	29
3.1 Ferritas: Estrutura e Propriedades.....	30
3.2 Tipos de Ferritas.....	32
3.2.1 Ferrita de Cobalto.....	32
3.2.2 Ferrita de Níquel.....	33
3.2.3 Ferrita Mista de Níquel-Zinco	34
3.3 Compósito Ferrita em Parafina.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Introdução.....	38
4.2 Síntese de Nanopartículas de Ferrita pelo Método de Combustão	38
4.3 Sorção de Óleo.....	40
4.3.1 Sorção por Perlita.....	40
4.3.2 Sorção por Bagaço de Cana	41
4.4 Produção das Amostras do Compósito	42

4.5	Movimentação do Bloco	44
4.6	Técnicas de Caracterização	45
4.6.1	Difração de Raios X.....	45
4.6.2	Ressonância Ferromagnética.....	45
4.6.3	Espectroscopia de Transmissão na Região do Infravermelho.....	45
4.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.7	Análise Estatística dos Resultados.....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Difratograma de Raios X	49
5.2	Ressonância Ferromagnética.....	50
5.3	Espectroscopia de Transmissão na Região do Infravermelho.....	51
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
5.5	Capacidade de Sorção da Perlita	57
5.5.1	Teste T para as Análises de Capacidade de Sorção da Perlita.....	59
5.6	Capacidade de Sorção para o Bagaço de Cana.....	60
5.6.1	Teste T para as Análises de Capacidade de Sorção do Bagaço de Cana	62
5.7	Velocidade de Arraste do Bloco.....	63
5.7.1	Velocidade de Arraste do Bloco Usando Perlita	63
5.7.2	Velocidade de Arraste do Bloco Usando Bagaço de Cana.....	65
6	CONCLUSÕES	68
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	69
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1 Processo de adsorção.....	17
FIG. 2.2 Etapas da cinética de adsorção.....	18
FIG. 2.3 Diversas formas de poros.....	20
FIG. 2.4 Perlita pura.....	22
FIG. 2.5 MEV da perlita expandida.....	25
FIG. 2.6 Representação esquemática do entrelaçamento existente entre as fibras em células vegetais.....	26
FIG. 2.7 Evolução da produção de bagaço no Brasil de 1948 até 2011.....	27
FIG. 2.8 Valores de capacidade de sorção para cada biomassa na forma natural e com pré-tratamento.....	28
FIG. 3.1 Representação dos momentos magnéticos atômicos associados com (a) movimento orbital e (b) movimento spin.....	29
FIG. 3.2 (a) Sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico.....	31
FIG. 3.3 Retículo cristalino de óxido espinélio. Átomos de oxigênio estão em azul, gerando tetraedros vermelhos e octaedros verdes.....	32
FIG. 3.4 (a) Variação da cristalinidade das amostras obtidas por reação de combustão e (b)Variação do tamanho de cristalito das amostras obtidas por reação de combustão.....	35

FIG. 3.5 Parâmetro de rede em função da composição de uma ferrita $Ni_{1x}Zn_xFe_2O_4$	35
FIG. 3.6 Magnetização de saturação da ferrita mista níquel-zinco.....	36
FIG. 4.1 (a) Perlita peneirada usada para sorção e (b) perlita impregnada com óleo.....	41
FIG. 4.2 Bagaço de cana usado para sorção.....	42
FIG. 4.3 Fluxograma do método proposto neste trabalho.....	43
FIG. 4.4 Tanque de ondas com escala milimetrada e imã posicionados para o arraste.....	44
FIG. 4.5 Região crítica do Teste t.....	46
FIG. 4.6 Processo de execução do Teste t pareado no <i>Excel</i>	48
FIG. 5.1 Difratoograma da ferrita de níquel-zinco.....	49
FIG. 5.2 Espectro de ressonância ferromagnética da amostra de ferrita.....	51
FIG. 5.3 Espectro de infravermelho da ferrita de níquel-zinco com G/N 1,5.....	52
FIG. 5.4 Espectro de infravermelho da perlita.....	53
FIG. 5.5 Espectro de infravermelho do bagaço de cana.....	54
FIG. 5.6 (a) MEV da perlita expandida pura.....	55
FIG. 5.7 MEV da perlita expandida pura com óleo adsorvido.....	55

FIG. 5.8 MEV do bagaço de cana.....	56
FIG. 5.9 MEV do bagaço de cana com óleo adsorvido.....	56
FIG. 5.10 Bloco formado pelo compósito mais perlita e óleo.....	64
FIG. 5.11 Bloco formado pelo compósito mais bagaço e óleo.....	66

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1 Adsorção física versus adsorção química.....	19
TAB. 2.2 Principais constituintes da perlita expandida.....	23
TAB. 3.1 Distribuição dos cátions nos sítios de estruturas de espinélio normal e inverso.....	31
TAB. 4.1 Reagentes utilizados na obtenção de ferrita por reação de combustão.....	39
TAB. 5.1 Parâmetros obtidos a partir do difratograma de Raios X.....	50
TAB. 5.2 Massas finais e a capacidade de sorção da perlita para um sistema estático.....	57
TAB. 5.3 Massas finais e a capacidade de sorção da perlita para um sistema dinâmico.....	58
TAB. 5.4 Massas finais e capacidades de sorção médias da perlita para os dois sistemas.....	58
TAB. 5.5 Estatística do Teste t pareado para testes usando perlita.....	60
TAB. 5.6 Massas finais e a capacidade de sorção do bagaço para um sistema estático.....	60
TAB. 5.7 Massas finais e a capacidade de sorção do bagaço para um sistema dinâmico.....	61
TAB. 5.8 Massas finais e capacidades de sorção médias do bagaço para os dois sistemas estudados.....	62

TAB. 5.9 Estatística do Teste t pareado para testes usando bagaço.....	62
TAB. 5.10 Velocidade média do bloco contendo perlita.....	65
TAB. 5.11 Velocidade média do bloco contendo bagaço.....	66
TAB. 5.12 Velocidade média da perlita e do bagaço-de-cana.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

- CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CS(%) - Capacidade de Sorção
EPA - Environmental Protection Agency
FT-IR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GOF - *Goodness of Fit*
IME - Instituto Militar de Engenharia
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
Rpm - Rotações por minuto
UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

SÍMBOLOS

- H_0 - 1ª hipótese para o Teste t
 H_1 - 2ª hipótese para o Teste t
 T_c - Temperatura crítica
 μ_1 - média das amostras tipo 1
 μ_2 - média das amostras tipo 2
 μ_s - momento magnético de spin
 μ_l - momento magnético orbital
 α - nível de significância do Teste t

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de manchas de óleo em meio aquoso utilizando tanto perlita expandida como bagaço de cana em compósitos de ferrita-parafina. Para isso, foram determinadas a capacidade de sorção de óleo pelos sorventes e a velocidade de arraste do compósito com o sorvente impregnado de óleo, utilizando um campo magnético externo.

A ferrita de $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi produzida pelo método de combustão, usando uma razão glicina-nitrato de 1,5. As partículas e sorventes foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O bagaço de cana mostrou maior capacidade de sorção que a perlita expandida, enquanto a velocidade de arraste dos blocos contendo perlita foi maior que a velocidade dos blocos contendo bagaço de cana.

ABSTRACT

The purpose of this work was to study the removal of oil stains in an aqueous medium using either expanded perlite or sugarcane bagasse in ferrite-paraffin composites. This involved the measurement of the oil sorption capacity of each sorbent and the drag speed of the composite with the sorbent impregnated with oil, using an external magnetic field..

The $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite was produced by the combustion method using a glycine-nitrate ratio of 1.5. The particles and sorbents were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy by Fourier transform (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM).

The sugarcane bagasse showed a higher sorption capacity than expanded perlite, while the drag speed of blocks containing expanded perlite was higher than that of blocks containing sugarcane bagasse.

1 INTRODUÇÃO

O vazamento de óleo na água do mar representa um problema de poluição ambiental, que prejudica tanto os ecossistemas como o próprio homem. Assim faz-se necessária a busca de métodos de otimização para a remoção das manchas de óleo no mar, rios e afluentes, que é de extremo interesse das petroquímicas e para soluções ambientais (CORTOPASSI, *et al.*, 2011).

O uso de compósitos magnéticos para resolver problemas ambientais tem recebido considerável atenção nos últimos anos. Compósitos magnéticos podem ser usados para sorver contaminantes e, após a sorção, podem ser separados por um simples processo magnético (PERGHER, *et al.*, 2005).

MELO (2014) propôs uma solução simples e barata, na qual a parafina é a matriz utilizada para solucionar os problemas de oxidação, precipitação e aglomeração das ferritas (material magnético) na remoção de pequenas manchas de óleo em água. Contudo, o compósito parafina-ferrita desenvolvido por Melo adsorve apenas pequenas quantidades de óleo. Visando aumentar a eficiência de sorção, este trabalho propõe o uso de perlita e bagaço-de-cana como sorvedores e o compósito magnético de ferrita em parafina como instrumento de arraste.

1.1.OBJETIVO

Neste estudo tem-se como objetivo:

- Determinar a capacidade de sorção de óleo de dois tipos de materiais, perlita expandida e bagaço-de-cana;
- Preparar nanopartículas de ferrita pelo método de combustão, misturá-las com parafina, aplicar esse compósito a perlita e bagaço-de-cana, contendo óleo sorvido e medir a velocidade de arraste do conjunto sob a ação de um campo magnético.

2 SORVENTES E SORÇÃO

Sorventes são materiais que têm capacidade de reter líquidos. Os fenômenos de sorção são absorção e adsorção, que podem agir separadamente ou juntos (ANNUNIADO *et al.*, 2005, TANOBE *et al.*, 2007). A adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são seletivamente transferidos para a superfície de um sólido devido à afinidade química entre o sorvente (sólido) e sorvato (líquido). Os sorventes recolhem o sorvato por absorção ou/e adsorção. Já a absorção ocorre especialmente por ação da capilaridade e mecanismos de sucção nas operações envolvendo remoção de óleo por sorventes porosos (RIBEIRO *et al.*, 2000; OLIVEIRA, 2010).

A Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency – EPA) dos Estados Unidos define absorventes como materiais que captam e retém o líquido de forma distribuída através da sua estrutura molecular causando um inchamento do sólido em 50% do seu volume inicial ou mais quando exposto a pelo menos 70% de excesso do fluido em relação ao sólido. Adsorventes são materiais insolúveis que são cobertos pelo líquido, por exemplo, óleo na sua superfície, incluindo poros e capilares, sem o inchamento do sólido quando exposto em excesso de líquido acima de 50% (EPA, 2008 *apud* OLIVEIRA, 2010).

Os materiais sorventes recolhem o sorvato por absorção e/ou adsorção. O tipo de fenômeno está ligado às forças de interação molecular que se impõem entre as fases fluidas e sólidas. As interações podem ser mais intensas ou menos intensas. Se o fluido e o sólido possuem as mesmas polaridades, as interações serão fortes, mas se forem de polaridades opostas as forças intermoleculares serão mais fracas (FERREIRA, 2009).

2.1 ABSORÇÃO

A absorção é uma das operações unitárias mais importantes da tecnologia química, e se baseia na transferência de massa através de uma interface gás-líquido ou líquido-sólido, dependendo das velocidades de difusão dos componentes que se transferem entre as fases. Pode haver reação química do componente que se transfere, utilizando-se neste caso a designação de absorção química. Quando o componente que se transfere apenas se dissolve na outra fase, então, designa-se o fenômeno como absorção física ou, simplesmente, absorção (GEANKOPLIS, 1993).

2.2 ADSORÇÃO

A adsorção consiste no processo de transferência de massa de uma fase fluída (líquida ou gás) para um sólido, no qual a substância adsorvida é denominada adsorbato e o sólido no qual acontece a adsorção é chamado de adsorvente, FIG. 2.1.

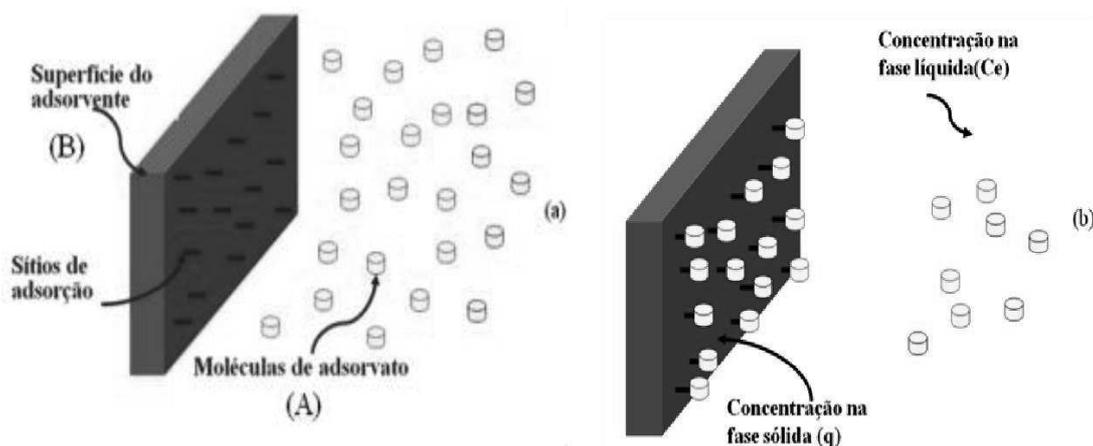


FIG. 2.1 Processo de adsorção.

O processo de adsorção está estruturado numa sequência composta por três etapas: o mecanismo estérico, o de equilíbrio e o cinético. Para o estérico, os poros do adsorvente contêm dimensões características, as quais ocasionam que

determinado tipo de molécula possa entrar, excluindo as demais. No mecanismo de equilíbrio, têm-se as capacidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorbatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser realizada pela sequência dos diferentes processos:

a) Transferência de massa externa: referente à transferência de moléculas da fase fluída para superfície externa da partícula adsorvente, por meio de uma camada de fluído que envolve a partícula.

b) Difusão no poro: ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas explicadas acima podem ser visualizadas na Figura 2.2 (DO, 1998, NASCIMENTO *et al.*, 2014).

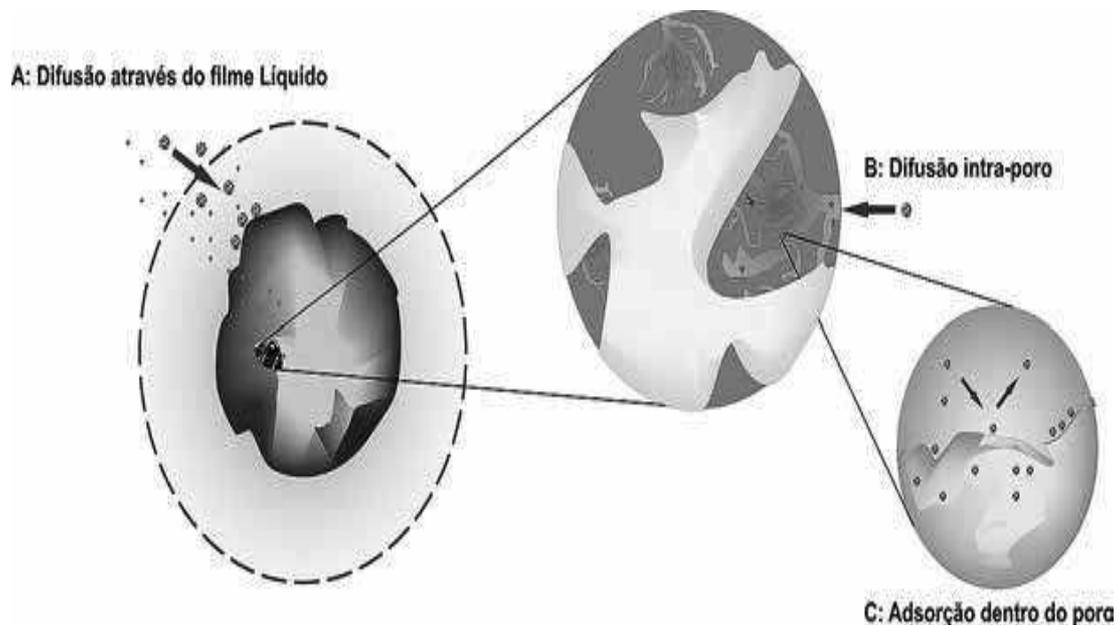


FIG. 2.2 Etapas da cinética de adsorção.

Na adsorção é especificada a sua intensidade, que depende da natureza das forças envolvidas. São dois tipos: física (ou fisissorção) e química (ou quimissorção). Para a adsorção física, o adsorbato aderido à superfície do adsorvente representa uma interação consideravelmente fraca que pode ser relacionada às forças de Van

der Waals. Este é um processo diferente da quimissorção, o qual há compartilhamento ou troca de elétrons através das moléculas superficiais do adsorvente e as moléculas do adsorbato, gerando uma reação química, resultando em uma nova ligação, o que torna a quimissorção mais significativa (ou mais forte) em relação à interação do adsorvente e adsorbato na fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A TAB. 2.1 apresenta as principais características da adsorção física e química (ROMANIELO, 1999; BRANDÃO 2006).

TAB. 2.1 Adsorção física versus adsorção química.

Característica	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de Ligação	Forças de valência secundária (forças intermoleculares)	Forças de valência primária (forças intramoleculares)
Calor de adsorção	Baixo (2 a 3 vezes menor que o calor de vaporização)	Alto (2 a 3 vezes maior que o calor de vaporização)
Especificidade	Não específica	Alto grau de especificidade
Cobertura	Mono ou multicamadas	Usualmente monocamadas
Dependência com a temperatura	Decresce com o aumento da temperatura	Complexa
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Principal aplicação	Sistemas de separação/Determinação de área superficial e distribuição de tamanho de poros	Catálise

Os adsorventes podem ser especificados em relação à estrutura dos seus poros e quanto ao seu caráter de polaridade. A distribuição e tamanho dos poros influenciam diretamente no acesso das moléculas ao interior do adsorvente. Os poros são denominados abertos quando possuem orifícios que se interligam com

superfície externa e fechados aqueles que têm orifícios isolados. O poro aberto admite fluxo pelo seu interior, é dito este poro de transporte, mas podem conter braços que não ajudam ao fenômeno de adsorção. A FIG. 2.3 representa as diversas formas de poros (GREGG, *et al.*, 1967)

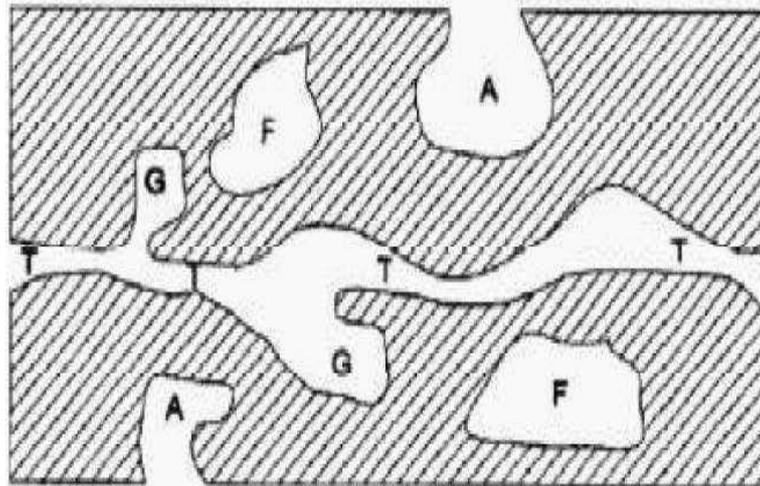


FIG. 2.3 Diversas formas de poros: aberto (A), fechado (F), de transporte (T) e garganta (G).
Fonte: Gregg e Sing, 1967.

Segundo a IUPAC (1982), os poros num adsorvente são classificados em função do diâmetro:

- Microporosos: $dp < 20 \text{ \AA}$
- Mesoporosos: $20 \text{ \AA} < dp < 500 \text{ \AA}$
- Macroporosos: $dp > 500 \text{ \AA}$

Quanto à polaridade, que é o grau de covalência entre os átomos que constituem a molécula, os adsorventes podem ser hidrofílicos (afinidade por fluídos mais polares) ou hidrofóbicos (afinidade por fluído mais apolares). Além de algumas condições do sistema operacional, tais como temperatura e pressão, também podem influenciar no processo de adsorção (SOUZA, *et al.*, 2003; BRANDÃO, 2006).

Ultimamente a adsorção e os mais diversos tipos de adsorventes vêm sendo destinados na indústria para processos de purificação e separação, tornando uma solução economicamente favorável, por exemplo, para as petroquímicas.

De acordo com Bastani (2006), adsorventes de óleo podem ser produtos minerais inorgânicos (perlita, argila, dentre outros), produtos orgânicos sintéticos (polímeros, como por exemplo, polipropileno e fibras de polietileno) e produtos orgânicos vegetais (a base de fibras vegetais).

2.3 PERLITA

2.3.1 INTRODUÇÃO

A perlita é uma rocha vulcânica, que contém em torno de 6% de água. Esse é um material poroso e quando aquecido em torno de 700 - 1200 °C se expande em média de 8 - 15 vezes o seu volume original (ROULIA, *et al.*, 2003). Praticamente toda a perlita é consumida na forma expandida, apesar da perlita não expandida (ou também chamada de pura) ter algumas aplicações (ALKAN, 2005). A principal característica da perlita que a difere dos demais materiais vulcânicos é sua grande capacidade de se expandir quando aquecida (BELARMINO, 2011).

As reservas de perlita no mundo chegam a 6,7 bilhões de toneladas, sendo que 4,5 bilhões de toneladas desta reserva (cerca de 70%) estão localizados na Turquia. EUA, Grécia e Japão são os outros países ricos nesses recursos (AKÇAM, *et al.*, 2013).

Vários estudos dispostos na literatura têm usado a perlita expandida como adsorvente para uma vasta variedade de contaminantes. SILBER *et al.*, (2011) *apud* USLU *et al.*, (2014) estudaram a adsorção de zinco em condições de pH, força iônica e temperatura investigados. A adsorção de elementos como bário, estrôncio, cobalto e chumbo em meios aquosos utilizando perlita expandida também foram examinados (TORAB-MOSTAEDI *et al.*, 2011; GHASSABZADEH *et al.*, 2010; USLU *et al.*, 2014). ZVEZDELINA *et al.*, (2012) *apud* USLU *et al.*, (2014) relataram o mecanismo de adsorção dos nitrofenóis em perlita, apresentando os modelos cinéticos.

O uso de adsorventes minerais, tais como a perlita expandida aumenta a adsorção de contaminantes no tratamento de águas residuais, devido à sua abundância bem como os seus preços baixos, além das suas propriedades químicas e físicas (BASTANI, 2006).

2.3.2 PERLITA PURA

Perlita pura é uma rocha vulcânica amorfa, com brilho perolado, extraída através de métodos de poço aberto (exposto a céu aberto), basicamente constituído por alumínio, silicatos, pequenas quantidades de óxidos e água. Em geral a rocha apresenta inúmeras rachaduras em formato concêntrico que se assemelha a uma casca de cebola, como apresentada na FIG. 2.4. A ilha grega de Milos é área mais importante de mineração onde a perlita ocorre de forma natural. Na sua forma não expandida ou pura possui uma densidade aproximada de $1,1 \text{ g/cm}^3$, muito maior do que na sua forma expandida que fica entre $0,03$ e $0,15 \text{ g/cm}^3$ (USEPA, 1995; BELARMINO, 2011, VOLCANO DISCOVERY, 2014).



FIG 2.4 Perlita pura.

Fonte: <http://www.volcanodiscovery.com/pt/glossary/perlite.html>

2.3.3 PERLITA EXPANDIDA

A perlita na forma expandida é gerada quando a água contida na perlita pura evapora durante o processo de aquecimento formando uma infinidade de pequenas bolhas de ar seladas e conectadas entre si, estas bolhas são responsáveis pelo baixo peso e excelentes propriedades físicas da perlita. Quase toda a perlita na forma expandida é aproveitada. (BELARMINO, 2011; NOGUEIRA, 2008). Além disso, a perlita mostra inércia térmica e química e seu comportamento inerte ao meio ambiente. Estas propriedades fazem da perlita expandida útil em muitas aplicações da indústria química, incluindo a luta contra derramamento de óleo (BASTANI, 2006). Seus principais constituintes podem ser observados na TAB. 2.2 a seguir.

TAB 2.2 Principais constituintes da perlita expandida.

Constituintes	Porcentagem em peso (%)
SiO ₂	72,75
Al ₂ O ₃	13,56
Na ₂ O	2,92
K ₂ O	4,93
CaO	1,10
Fe ₂ O ₃	0,83
MgO	0,29

Fonte: ALKAN, 2005

A perlita expandida possui inúmeras aplicações como: na construção civil, para isolantes térmicos e acústicos, tintas, esmaltes, vidros, plásticos, resinas, borracha, inseticidas, fertilizantes químicos, catalisador químico dentre outras utilidades. A sua aplicação mais atual vem sendo feita pela indústria de alimentos e em fármacos manufaturados (SANTOS, 2011).

Em termos de produção e comercialização da perlita expandida os Estados Unidos apresentam-se com grande expressividade nesse aspecto. Já o Brasil não produz perlita, mas mesmo assim sua utilização vem crescendo devido à importação da Argentina e da Turquia. Os produtos vendidos no comércio brasileiro têm inúmeras funções, como as citadas por SANTOS (2011). São comercializados produtos com três especificações: i) grosso: granulometria de 3 a 10 mm e densidade de 0,08 a 0,1 g/cm³; ii) médio: granulometria abaixo de 3 mm e densidade de 0,09 a 0,12 g/cm³; e iii) fino: granulometria abaixo de 0,149 mm (FRANÇA, *et al.*, 2008).

BASTANI (2006) realizou testes em quatro tipos de perlita expandida com diferentes propriedades físicas, que foram utilizadas para adsorver o óleo na superfície da água. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a perlita mostra que os quatro tipos de perlita são diferentes em seu espaço poroso.

De acordo com o estudo realizado por JAMAEI *et al.*, (2011) micrografias mostraram a rede porosa da perlita, onde são distinguidos dois tamanhos de poros majoritários, microporos dentro de grãos e macroporos entre os grãos. A dupla porosidade foi constatada por meio da porosimetria de intrusão de mercúrio, método o qual também é usado para adquirir dados quantitativos. As análises foram realizadas alcançando uma máxima penetração a 220 MPa. Os tamanhos dos poros maiores e menores variaram respectivamente entre 400 µm e 6nm.

KARAIPEKLI (2008), também realizou a microscopia eletrônica de varredura na perlita expandida e verificou a existência de muitos poros no material, expandido por 24 horas numa temperatura de 105°C, observado na FIG. 2.5. O tamanho dos poros determina a permeação das moléculas de adsorbato para a superfície interna de adsorção. Assim a propriedade mais importante para caracterizar o poder de adsorção é o tamanho dos poros e sua distribuição.

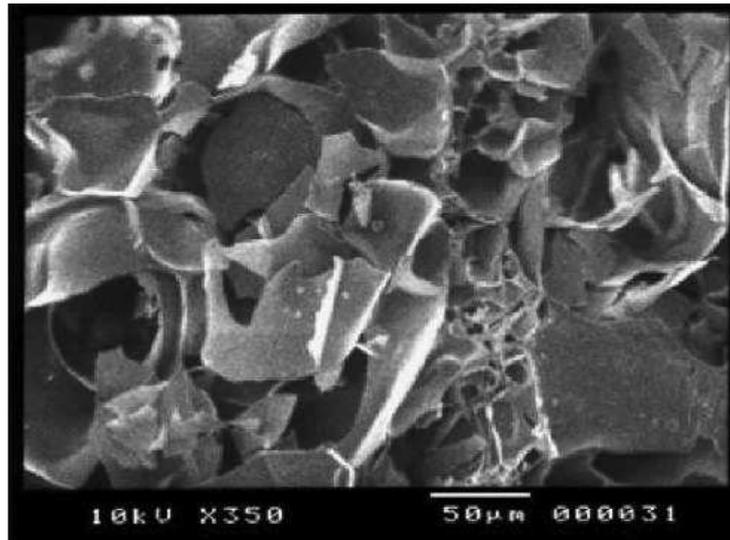


FIG 2.5 MEV da perlita expandida.

Fonte: KARAIPEKLI, 2008.

Técnicas de hidrofobização em perlita vêm sendo utilizadas com objetivo de reter poluentes orgânicos em suspensão, mas não têm surtido efeitos positivos, porque os poros acabam sendo saturados pelo agente hidrofobizador, logo diminuindo a eficiência de adsorção.

2.4 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A cana no estágio de colheita é constituída do colmo, das folhas e dos ponteiros. O colmo é o principal elemento na produção de açúcar e álcool. O bagaço é gerado após a moagem do colmo da cana-de-açúcar para gerar o caldo (INNOCENTE, 2011). O bagaço é o resíduo gerado pelo processamento da cana-de-açúcar, é um material lignocelulósicos de cadeias carbônicas complexas e constituído principalmente de celulose (o que torna a fibra do bagaço predominantemente hidrofílica), hemicelulose e lignina. (BADHAN, *et al.*, 2007; GOUVEIA, *et al.*, 2009). A distribuição entrelaçada da celulose, lignina e hemicelulose na parede celular das fibras é apresentada na FIG. 2.6 (ERNESTO, 2009).

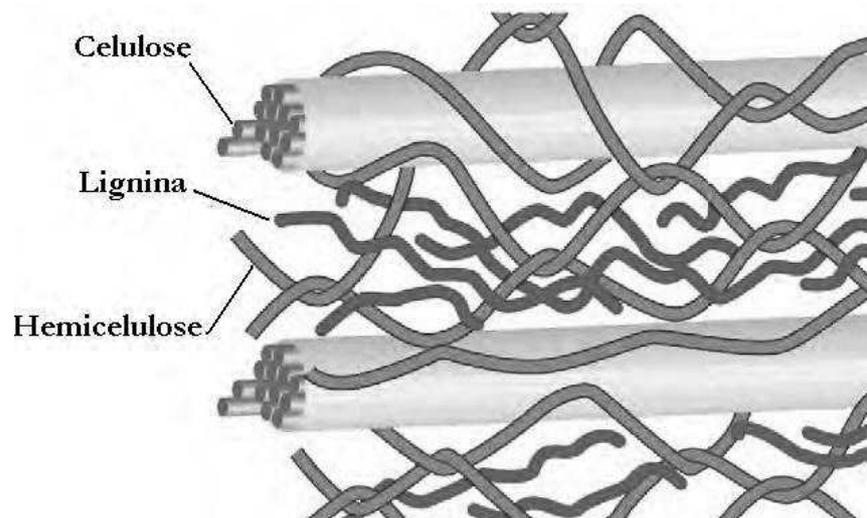


FIG. 2.6 Representação esquemática do entrelaçamento existente entre as fibras em células vegetais.

Na maioria dos países tropicais o bagaço de cana é utilizado para a biotransformação em etanol, visto que este material possui conteúdo favorável à conversão, como muito acúmulo de carboidratos, baixa concentração relativa de lignina, fácil utilização, baixo custo operacional, transporte e armazenagem (PANDEY, 2000; BADHAN, 2007; GOUVEIA, *et al.*, 2009). O bagaço representa a principal fonte de geração de energia elétrica quando queimado em caldeiras de geração de vapor. Vapor este que abastece os geradores que disponibilizam a energia elétrica necessária para o processo de produção da indústria sucroalcooleira.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (2013) houve aumento da produção da cana-de-açúcar ao longo dos anos chegando à iminência de 700 mil toneladas no ano de 2011 (FIG. 2.7). A consequência direta da evolução da produtividade é o aumento da biomassa residual. Dessa produção 17,39% não é utilizada, saturando os pátios das usinas.

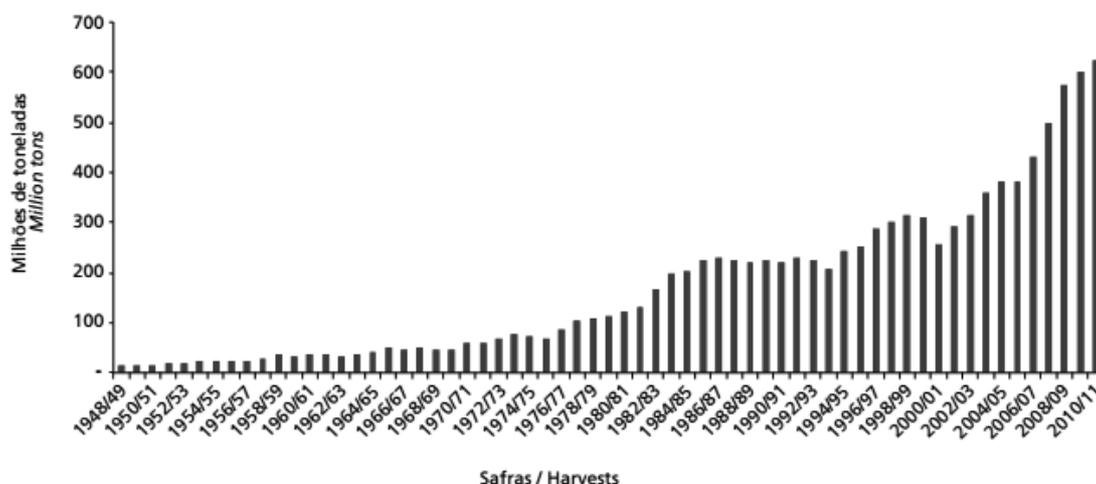


FIG. 2.7 Evolução da produção de bagaço no Brasil de 1948 até 2011.
 Fonte: Anuário Estatístico de Agroenergia 2012, 2013.

A previsão de produção de cana-de-açúcar da Região Centro-Sul deve ser de 594,1 milhões de toneladas, 11,5% maior que a produção da safra anterior. A Região Norte/Nordeste também sinaliza um aumento em torno de 3,6%, passando dos atuais 55,93 milhões de toneladas da safra 2012/13, para 57,92 milhões na safra 2013/14 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2013).

KHAN *et al.*, (2004) estudaram a remoção de óleos e graxas nos efluentes de postos de gasolina, que contaminam áreas pluviais, utilizando-se de diferentes biomassas, dentre elas o bagaço de cana.

ALBERTINI, *et al.*, (2007) estudaram a capacidade da serragem e do bagaço de cana-de-açúcar serem utilizados como materiais absorventes de metais pesados no tratamento de efluentes, os resultados mostraram que eles são passíveis de serem utilizados com esse objetivo, para tempo de contato superior a oito horas.

SANTOS *et al.*, (2007) estudaram várias biomassas para utilização como adsorvente de efluentes aquosos, como: sabugo de milho, mesocarpo de coco, serragem de madeira e bagaço de cana. As biomassas foram usadas na forma natural e com pré-tratamento usando ácido. O bagaço de cana sem pré-tratamento com ácido apresentou valores elevados de capacidade de adsorção (FIG. 2.8), devido à possibilidade do bagaço de cana ser encontrado em grande quantidade no Brasil, mostra-se promissor removedor de contaminantes.

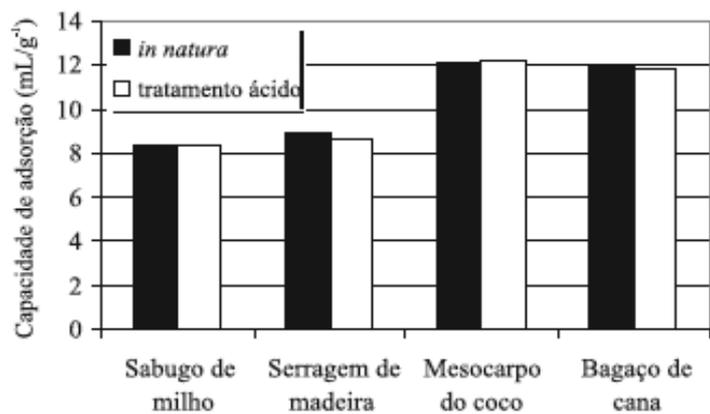


FIG 2.8 - Valores de capacidade de adsorção para cada biomassa na forma natural e com pré-tratamento.

3 MATERIAIS MAGNÉTICOS

As propriedades magnéticas estão ligadas aos momentos magnéticos associados aos elétrons e aos núcleos atômicos. Os elétrons têm um momento magnético de spin, μ_s e um momento magnético orbital μ_l , representados na FIG. 3.1. Desprezando o momento magnético dos núcleos, que é muito pequeno, os átomos possuem um momento magnético que é a soma vetorial do μ_s e μ_l . Os átomos que possuem uma subcamada (que pode ser s, p, d ou f) incompleta apresentam um momento magnético permanente devido ao cancelamento incompleto dos spins. Assim, as propriedades magnéticas de um material dependem da sua estrutura eletrônica (CALLISTER JUNIOR, 2007; COEY, 2009; CULLITY, *et al.*, 2009; SOUZA JR., 2012).

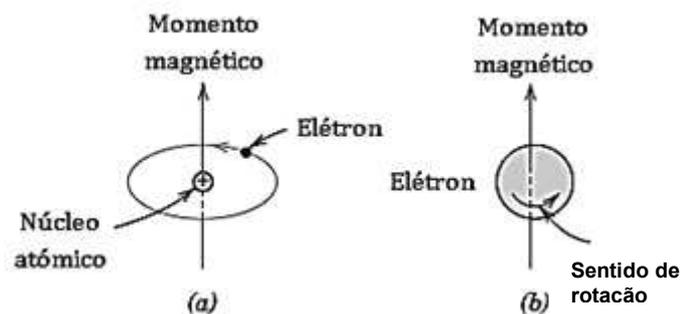


FIG. 3.1 Representação dos momentos magnéticos atômicos associados (a) ao movimento orbital e (b) ao spin.

Dependendo da magnetização e das interações internas, os materiais magnéticos são classificados como: diamagnéticos, paramagnéticos ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos. O diamagnetismo é o tipo mais fraco de magnetismo, o qual não possuem dipolos magnéticos permanentes (RODRIGUEZ, 1998).

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam magnetização não nula mesmo na ausência de campo externo aplicado. O momento magnético existente é devido ao cancelamento incompleto dos spins. Essa categorização está vinculada à resposta magnética do material a um campo aplicado que tem seus

dipolos atômicos orientados na direção desse campo. A virtude dessa magnetização espontânea depende da temperatura crítica, para valores acima desta temperatura o material passa de ferromagnético a paramagnético (SCHMIDT, 2010). Em geral nos materiais paramagnéticos há no átomo um número ímpar de elétrons, existindo um momento magnético resultante em razão do não emparelhamento do elétron. A magnetização é induzida pelo campo externo que alinha os momentos magnéticos atômicos (FARIA, *et al.*, 2005).

3.1 FERRITAS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES

As ferritas são materiais iônicos e estão subdivididas quanto a sua cristalografia em: espinélio, magnetoplumbita, granada e perovskita. O subgrupo das ferritas espinélio é grande utilidade por apresentar propriedades magnéticas, elétricas e óptica, favoráveis ao desenvolvimento tecnológico (LELIS, 2003; CAMILO, 2006).

As ferritas representam óxidos metálicos normalmente magnéticos, constituídas por átomos de Fe^{3+} e um divalente (M^{2+}) Mg, Zn, Cu, Ni, Fe. Para uma estrutura de empacotamento cúbico de átomos de oxigênio, os óxidos podem ser do tipo espinélio normal, espinélio inverso e espinélio misto, a depender da distribuição dos seus cátions. Nas ferritas do tipo espinélio normal os íons M^{2+} ocupam os sítios A (sítios coordenados tetraedricamente pelos O^{2-}) e os íons de Fe^{3+} ocupam os sítios B (sítios coordenados octaedricamente pelos O^{2-}), configuração indicada na EQ. 2.1. As ferritas do tipo espinélio inverso têm metade dos íons de Fe^{3+} ocupando os sítios A e a outra metade ocupando junto com os íons M^{2+} os sítios B, configuração indicada na EQ. 2.2. As ferritas do tipo espinélio misto são intermediárias entre as outras duas, configuração indicada na EQ. 2.3. A estrutura é preferencialmente espinélio invertido quando o metal divalente das ferritas é d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 . Assim todas as ferritas que estão no período do ferro são de espinélios inversos, com exceção da de manganês (misto) e a de zinco (normal) (JACINTHO, 2007; CARDOSO, 2011).



Na configuração estrutural do tipo espinélio cada célula unitária contém 8 moléculas ou 56 íons por célula. No tipo espinélio normal oito cátions divalentes preenchem os sítios tetraédricos (A) e dezesseis cátions trivalentes preenchem os sítios octaédricos (B), gerando uma célula unitária $[M^{2+}_8]_A [Fe^{3+}_{16}]_B O^{2-}_{32}$ (análogo a oito unidades de $[M^{2+}]_A [Fe^{3+}_2]_B O^{2-}_{32}$). Na estrutura do tipo espinélio inverso oito dos dezesseis cátions trivalentes ocupam os sítios tetraédricos (A) e os oito cátions divalentes e oito cátions trivalentes preenchendo os sítios octaédricos (CAMILO, 2006; CULLITY, 2009).

TAB. 3.1 Distribuição dos cátions nos sítios de estruturas de espinélio normal e inverso.

Tipo de sítio	Nº disponível	Nº ocupado	Espinélio normal	Espinélio Inverso
Tetraédrico (A)	64	8	8 M^{2+}	8 Fe^{3+}
Octaédrico (B)	32	16	16 Fe^{3+}	8 Fe^{3+} e 8 M^{2+}

Fonte: Cullity, 2009.

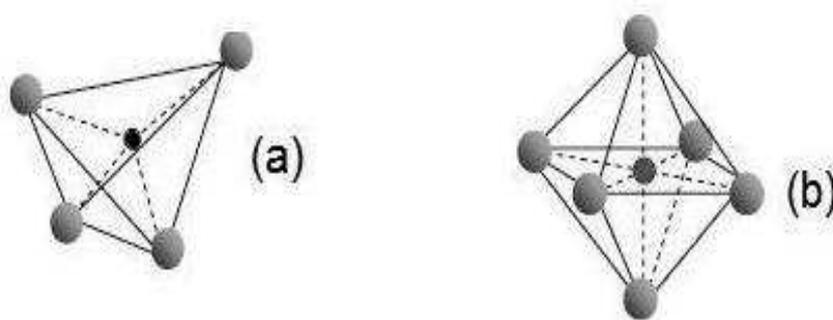


FIG 3.2 (a) Sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico

Na FIG. 3.2 (a) pode-se observar o cátion em simetria tetraédrica (círculo preto) enquanto que na (b) observa-se o cátion em simetria octaédrica (círculo vermelho) e

átomos representados na cor cinza referem-se ao oxigênio de forma análoga aos oxigênios representados em cor azul na FIG. 3.3 (CARVALHO, 2012).

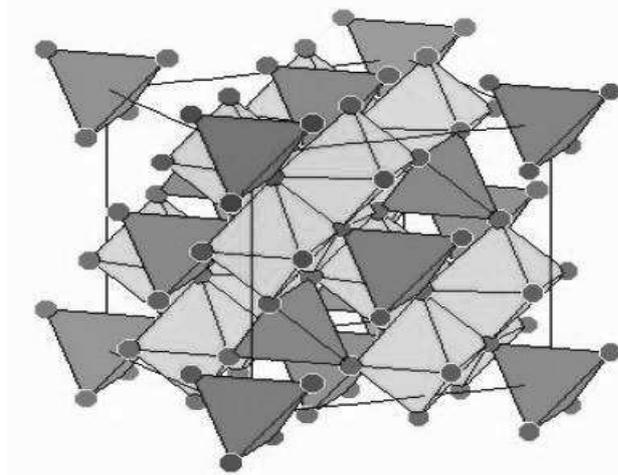


FIG 3.2 Rede cristalina do espinélio. Átomos de oxigênio estão em azul, gerando tetraedros vermelhos e octaedros verdes

As ferritas são substâncias ferrimagnéticas que mostram magnetização espontânea à temperatura ambiente. Estas substâncias são materiais magnéticos que apresentam magnetização de saturação e histerese. A partir de uma determinada temperatura, T_c , a temperatura de Curie, sua magnetização espontânea desaparece, e então passa a ter comportamento paramagnético (CULLITY, 2009; LELIS, 2003; CAMILO 2006), como citado na introdução desse capítulo.

3.2 TIPOS DE FERRITAS

3.2.1 FERRITA DE COBALTO

Os nanocristais magnéticos, em especial a ferrita de cobalto, são de grande interesse devido as suas propriedades magnéticas como: magneto-resistência,

magneto-óptica, e das suas utilizações em ferrofluidos, dispositivos de estocagem, carregador de fármacos e imagem por ressonância magnética. A CoFe_2O_4 conhecida como material magnético duro, possui estabilidade química e mecânica, fundamentais para sua utilização como mídia de gravação. Quanto a estrutura cristalina é do tipo espinélio parcialmente inversa, isto para temperatura ambiente (LEE, 1998; SHAFI, 1998; TIROSH, 2006, *apud* CAMILO, 2006).

3.2.2 FERRITA DE NÍQUEL

A ferrita de níquel possui uma estrutura do tipo espinélio invertido, o que potencializa sua importância frente às demais ferritas, pois os íons de Fe^{3+} e Ni^{2+} estão distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, beneficiando seu caráter ferrimagnético, originário dos momentos magnéticos dos spins antiparalelos entre os íons (HUANG, *et al.*, 2006; CARVALHO, 2013).

A ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , tem possibilitado muitas aplicações, em sensores de gás, catalisadores, absorvedores de micro-ondas, dispositivos de armazenamento de informações, fluídos magnéticos e transportadores de fármacos (NANDAPURE, *et al.*, 2012). As nanopartículas de ferrita de níquel também têm sido bastante estudadas devido às possibilidades de atuarem numa gama de aplicações como: aplicação biomédica, refrigeração magnética, em líquidos magnéticos, como absorvedor de micro-ondas, etc. (RAMANKUTTY *et al.*, 2001, GOPAL *et al.*, 1999, KAVAS, *et al.*, 2009).

COUTO (2006) realizou experimentos com nanopartículas de níquel, as quais foram depositadas sobre substratos de quartzo e utilizadas como catalisadores para síntese de nanotubos de carbono. O método apresentou bastante eficiência para produção de nanotubos. O que influencia diretamente na qualidade do material obtido é quantidade do catalisador de níquel depositado sobre o filme.

3.2.3 FERRITA MISTA NÍQUEL-ZINCO

Para as ferritas mistas, como por exemplo, a Ni-Zn, existem dois íons divalentes, a vantagem dessa característica é que as propriedades podem ser adaptadas ao variar as proporções relativas dos íons, apresentando propriedades diferentes das ferritas puras. A adição de Zn^{2+} potencializa as propriedades elétricas e magnéticas da ferrita devido ao deslocamento dos íons de Fe^{3+} (O'HANDLEY, 2000 *apud* CARVALHO, 2012).

As ferritas Ni-Zn têm estrutura cristalina do tipo espinélio misto, que é uma estrutura cúbica, do tipo AB_2O_4 . Os íons de Zn^{2+} inseridos na ferrita de níquel deslocam os cátions de Fe^{3+} da posição original A para a posição B, colaborando para a magnetização da ferrita, devido ao aumento do momento magnético da molécula. O momento magnético resultante de uma célula unitária do espinélio, é verificado através da diferença entre o somatório dos momentos magnéticos de íons que ocupam sítios octaédricos e o somatório dos momentos magnéticos de íons que se situam em sítios tetraédricos. Assim, para este caso, a inserção de zinco aumenta a diferença dos momentos magnéticos entre os sítios tetraédrico e octaédrico. Os íons de ferro ficam distribuídos em ambas as posições e essa distribuição submete-se à proporção de íons de Zn inseridos (HARRIS, 1995 *apud* BRITO, 2006, GOMES FILHO, 2009).

Características como a cristalinidade e o tamanho de cristalito sofrem influência do teor de zinco. A elevação da concentração de zinco causa uma diminuição na cristalinidade da amostra e uma diminuição também nos tamanhos de cristalitos. Isto ocorre, pois, o aumento da concentração de zinco pode proporcionar menores temperaturas de chama de combustão e temperaturas menores não favorecem formação de fase com alta cristalinidade. Assim como também geram partículas de maiores dimensões devido à baixa energia térmica propulsora. A FIG. 3.4 (a) e (b) apresenta a variação da cristalinidade e do tamanho de cristalito, respectivamente (COSTA, *et al.*, 2004; GOMES FILHO, *et al.*, 2012).

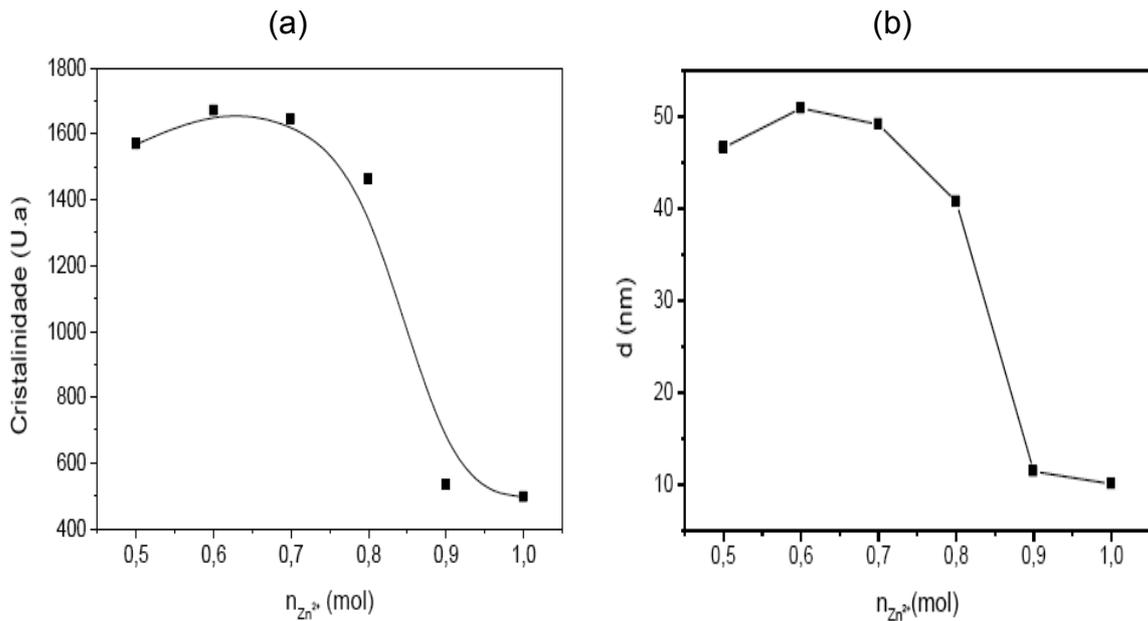


FIG 3.4 (a) Variação da cristalinidade das amostras obtidas por reação de combustão e (b) Variação do tamanho de cristalito das amostras obtidas por reação de combustão.

A FIG. 3.5 representa graficamente o parâmetro de rede das ferritas Ni-Zn em função do teor de zinco. Pode-se observar que o parâmetro de rede aumenta linearmente com o aumento do teor de zinco e esse aumento ocorre, pois o raio do íon Zn^{2+} é cerca de 13,5 % maior do que o raio do íon Ni^{2+} (GLOBUS, *et al.*, 1977; EL-SAYED., 2002; BRITO, 2006).

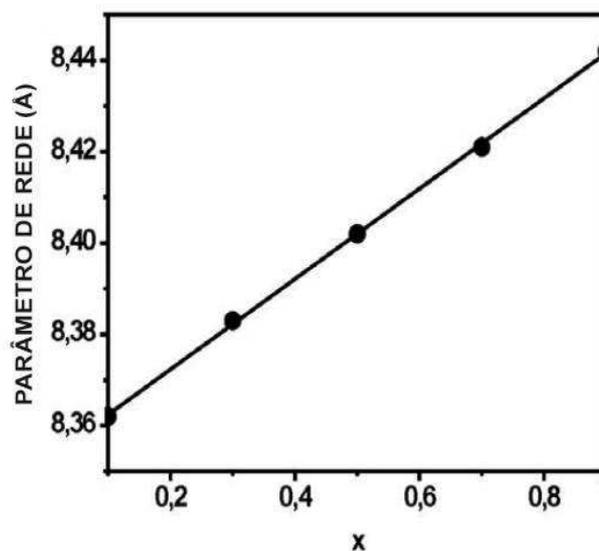


FIG. 3.5 Parâmetro de rede em função da composição de uma ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.
Fonte: El-Sayed, 2002.

A FIG. 3.6 apresenta a curva de magnetização de saturação da ferrita mista níquel-zinco em função da proporção de zinco adicionada. O modelo teórico é apresentado pela reta descontínua que aumentaria a magnetização até se obter 100% de zinco na ferrita e a curva contínua apresenta resultados empíricos, a partir daí pode-se perceber que a adição de zinco aumenta até um valor máximo e logo após começa a decair. A adição do íon Zn^{2+} modifica a magnetização de saturação da ferrita de níquel, podendo maximizar a anisotropia magnética, junto a um pequeno tamanho de cristalito. Para grandes concentrações de Zn^{2+} , os momentos magnéticos do sítio A ficam bem fracos e param de influenciar os momentos do sítio B, assim o acoplamento AB torna-se irrelevante, deixando de alinhar os momentos do sítio B, fazendo com que a magnetização se torne menor com a introdução do Zn. (CARVALHO, 2012; CULLITY *et al.*, 2009).

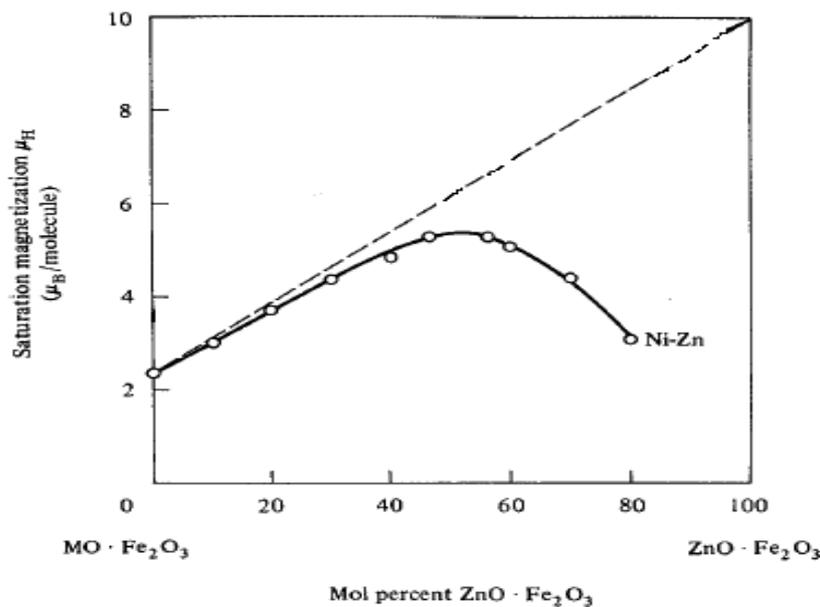


FIG 3.6 Magnetização de saturação da ferrita mista níquel-zinco.

A ferrita de Ni-Zn se pode ser usada em diversas aplicações como: em produtos elétricos e eletrônicos, como em núcleo de transformadores, cabeçotes de gravação de fitas magnéticas e tantos outros equipamentos que atuam em frequência elevada. Existem pesquisadores que mostram a viabilidade da ferrita mista Ni-Zn como transdutores magnetoelásticos para a medição de forças e de tensões de compressão (BIENKOWSKI, 1985 *apud* BRITO, 2006)

3.3 COMPÓSITO DE FERRITA EM PARAFINA

As ferritas nanométricas com propriedades magnéticas têm elevada área superficial e um potencial reativo o que tende a limitar seu uso em aplicações catalíticas e ambientais, pelo fato de sofrerem rápida oxidação, hidrólise gerada pelo ambiente em que estão inseridas ou por simples experimentos, além de se aglomerarem facilmente. Para que este problema seja solucionado sugere-se o recobrimento das nanopartículas magnéticas por meio de materiais biocompatíveis e polímeros. O recobrimento polimérico de partículas magnéticas é um procedimento favorável que minimiza a toxicidade e potencializa a estabilidade química do material. (CHOMOUCKA, *et al.*, 2010, DURMUS, *et al.*, 2011).

SOUZA NETO (2011), fez análises de ferritas de ferro (magnetita) com recobrimento de Polidimetilsiloxano (PDMS), que foi utilizado como revestimento polimérico. Esse material foi testado para o arraste e remoção de compostos orgânicos apolares em sistemas aquosos. O método mostrou-se adequado para remoção de pequenas frações de líquidos hidrofóbicos da superfície da água, em escala de bancada.

MELO (2014), propôs a parafina como a matriz para minimizar a oxidação das ferritas (como componente estruturador) e também pela sua compatibilidade química adequada para remover o óleo sobre a superfície de água. A parafina é um hidrocarboneto derivado do petróleo, apolar e relativamente estável. Esses atributos conferem à parafina estabilidade, não reagindo com ácidos, bases, metais ou agentes oxidantes. Essas características são favoráveis para a aplicação proposta no presente trabalho, mitigando os aspectos indesejados da oxidação e precipitação no momento da aplicação sobre o óleo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, a ferrita $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ foi preparada usando o método de combustão proposto por YAN et. al. (1999) e caracterizada por difração de raios X.

Como sorvedores, foram testados bagaço de cana e a perlita expandida. Os testes de sorção foram feitos num sistema estático e com rotação. O compósito foi utilizado nas proporções de 5% em peso de ferrita em parafina e experimentado na temperatura de 65°C, esse valor foi escolhido para garantia que a parafina tornasse líquida, já que seu ponto de fusão é em cerca dos 60°C. Esse método foi aplicado para cada tipo de sorvente já aderido ao óleo; por fim, foram feitos experimentos de arraste do bloco formado.

A preparação das nanopartículas de ferrita, do compósito e as medidas de arraste foram realizadas no Instituto Militar de Engenharia (IME), com os seguintes equipamentos:

- Tanque de ondas PASCO SCIENTIFIC modelo WA – 9773;
- Balança de precisão MARTE SLIM modelo M2K;
- Balança de precisão Bioprecisa modelo FA2104N;
- Placa quente com agitador magnético IKA – WERKE modelo RCT;
- Capela QUIMIS modelo Q216-12EX.

4.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO

O método de síntese por reação de combustão parte da mistura dos agentes precursores, geralmente nitratos em solução, com combustíveis como ureia ($CO(NH_2)_2$) e glicina ($C_2H_5NO_2$). Após a mistura estequiométrica dos reagentes, os

mesmos são aquecidos até que se inicie instantaneamente a ignição, gerando uma combustão auto-sustentável que queima toda a amostra resultando no pó nanométrico de ferrita. As nanopartículas das ferritas usadas nesse trabalho são da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2$, (a proporção dos íons metálicos foi de Ni-0,7 e Zn-0,3), as quais foram fabricadas pelo método de combustão utilizando como combustível a glicina, na razão molar Glicina/Nitrato (G/N) de 1,5, cujos reagentes estão na TAB 4.1. A ferrita (Ni-0,7 e Zn-0,3) foi escolhida para este trabalho, pois de acordo com o estudo realizado por MELO (2014) foi o pó que melhor se ajustou as características desejadas: maior homogeneidade e velocidade de arraste no compósito fabricado.

Dentro de um béquer de 100 mL foram adicionados os nitratos dos metais diluídos mais a glicina, nas massas previamente definidas para a composição desejada do produto final e na estequiometria exata para o consumo completo do oxidante (nitratos) pelo reagente orgânico redutor (glicina). A mistura foi homogeneizada manualmente, com bastão de vidro, à temperatura ambiente. Com o auxílio de uma placa quente a 100°C, da marca IKA modelo RCT, a mistura foi seca e dada a posterior ignição em atmosfera ambiente.

TAB4.1 Reagentes utilizados na obtenção de ferrita por reação de combustão.

Reagente químico	Fórmula química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Ferro III nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98%	Aldrich,
Nitrato de Níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	98%	Aldrich,
Nitrato de Zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	98%	Aldrich,
Glicina	$C_2H_5NO_2$	98,5%	Aldrich,

4.3 SORÇÃO DE ÓLEO

Para os testes de sorção da perlita expandida e do bagaço de cana-de-açúcar foi usado o óleo 20W-50 Lubrax.

Foram feitas dez repetições para cada tipo de ensaio. A capacidade de sorção (%), capacidade de sorção média (%) e a margem de erro do valor médio foram determinados usando as EQS. 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente:

$$CS(\%) = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

em que M_i e M_f são massas inicial e final.

$$CS(\%)_{Média} = \frac{\sum_i^n CS_i(\%)}{N} \quad (4.2)$$

em que CS_i é a i -ésima medida e N é o número de medidas,

$$\epsilon = \frac{\sigma_{cs}}{\sqrt{N}} \quad (4.3)$$

em que o erro é ϵ e σ_{cs} é o desvio padrão.

4.3.1 SORÇÃO POR PERLITA

Foi sempre usada uma massa de 0,5g de perlita antes da sorção, para que pudesse saber quanto óleo foi sorvido. O tempo de exposição ao óleo foi de 5 minutos, em um béquer de 100 mL contendo 40 mL de óleo. Foram feitos testes de sorção sem agitação e usando um agitador com uma velocidade angular de 300 rpm. Em seguida, a perlita impregnada foi colocada em uma peneira até que o excesso de óleo fosse escorrido e, por fim, foi novamente pesada. Cada ensaio foi repetido dez vezes, tanto nos testes com agitação como nos testes sem agitação,

para que fosse obtido o valor médio da capacidade de sorção. A FIG. 4.1 (a) e (b) mostram o que foi descrito acima.



FIG. 4.1 – (a) Perlita peneirada usada para sorção e (b) perlita impregnada com óleo.

4.3.2 SORÇÃO POR BAGAÇO DE CANA

O bagaço de cana-de-açúcar, adquirido em feira livre, também foi utilizado para sorver óleo. Para a retirada de impurezas, o bagaço foi previamente lavado em água corrente e depois posto para secar em estufa a 150 °C até a completa evaporação da água. Após a secagem o bagaço foi desfibrilado em partes e as fibras foram cortadas com 1 cm de comprimento, para que predominasse a mesma geometria (FIG. 4.2).



FIG 4.2 Bagaço de cana usado para sorção

Os ensaios de sorção foram os mesmos que para a perlita (item 4.3.1).

4.4 PRODUÇÃO DO COMPÓSITO

A porção de pó de ferrita, proveniente da síntese, foi adicionada à parafina na porcentagem em peso de 5% de ferrita, o que representa 0,2g de ferrita em 3,8g de parafina. Dessa composição foram feitas várias amostras, as quais foram preparadas a uma temperatura de 65°C. Após a formação do compósito, este foi aplicado de forma direta, derramando-o tanto à perlita como ao bagaço-de-cana, já com óleo impregnado. O resfriamento do compósito ocorreu quando a parafina entrou em contato com o óleo. Este procedimento vislumbra um compósito com melhor desempenho sorvedor de óleo, com o objetivo de manter a mais eficiente razão de mistura, respeitando a capacidade da parafina de incorporar a carga e o limite de percolação do compósito. O arraste do bloco gerado foi feito por meio da aplicação de um campo magnético externo usando um ímã permanente situado a 10 cm de distância da mancha (MELO, 2014). O esquema do método proposto aparece na FIG. 4.3.

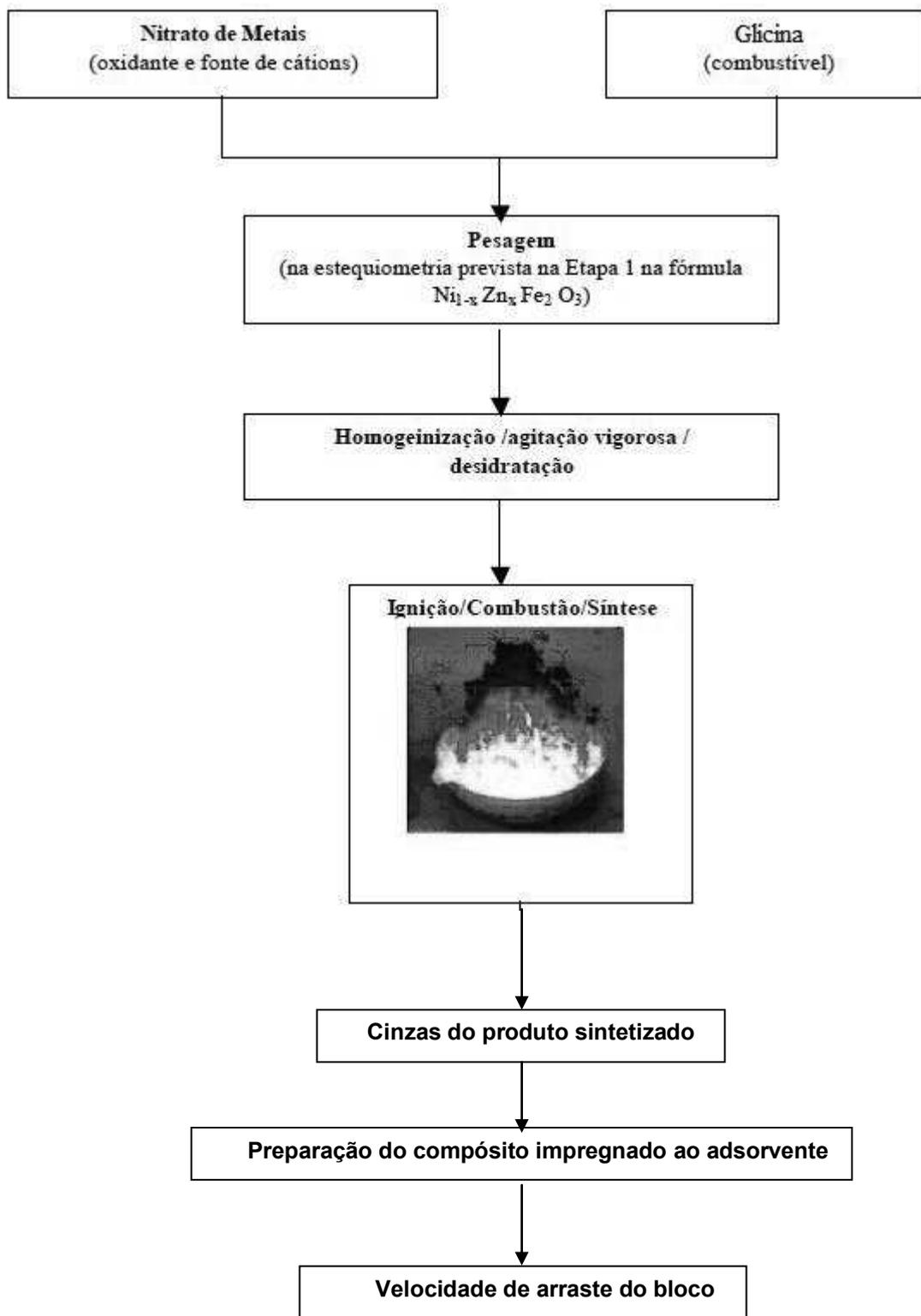


FIG 4.3 Fluxograma do método proposto neste trabalho.

4.5 MOVIMENTAÇÃO DO BLOCO

Para movimentação do compósito associado ao adsorvente impregnado com óleo, as amostras foram colocadas em um tanque de ondas de 2500 cm² da marca Pasco Scientific modelo WA-9773, no qual foi instalado um ímã permanente em uma posição fixa, posicionado acima de uma escala milimetrada, como mostra a FIG. 4.4.

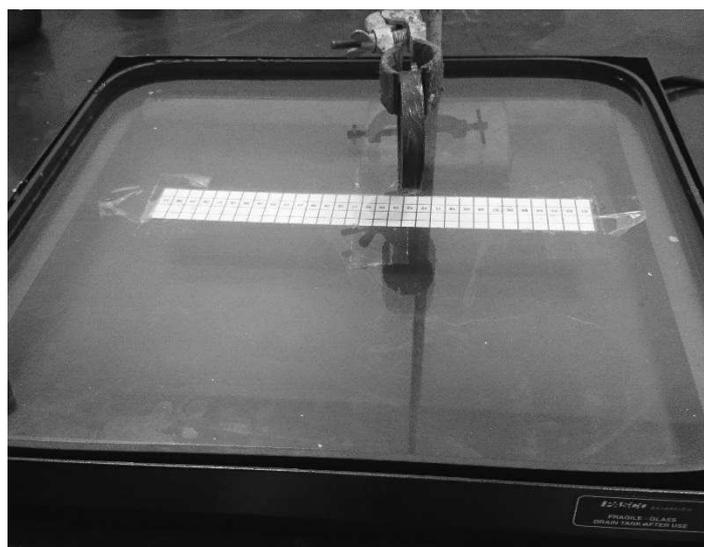


FIG. 4.4 Tanque de ondas com escala milimetrada e ímã posicionados para o arraste.

Com um cronômetro foi medido o tempo o qual o bloco levou para percorrer uma distância de 10 cm. Foram feitos vinte blocos (dez contendo o compósito com perlita e óleo, e dez contendo o compósito com bagaço e óleo). A medida foi repetida cinco vezes para cada compósito.

A partir destas medidas foram determinadas as velocidades médias $V_{média}$, usando a EQ. 4.4, e o erro ϵ atribuído a este valor (EQ. 4.5).

$$V_{média} = \frac{\sum_i^n V_i}{N} \quad (4.4)$$

em que V_i é a i -ésima medida e N é o número de medidas;

$$\epsilon = \frac{\sigma_V}{\sqrt{N}} \quad (4.5)$$

em que ϵ é o erro médio da média e σ_V é o desvio padrão.

4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X (DRX) da ferrita foram realizadas no Laboratório de Raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), usando um difratômetro X Pert Pro Panalitical. Foram determinadas as fases presentes e foram calculados os valores de tamanho de partícula e parâmetro de rede a partir ajustes pelo método de Rietveld com o auxílio do software TOPAS Academic. As fichas usadas foram extraídas do banco de dados Inorganic Cristal Structure Database (ICSD).

4.6.2 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

O espectro de ressonância ferromagnética foi obtido no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia (IME), por meio do espectrômetro de ressonância magnética eletrônica Varian, modelo E-12, operando na banda X, com frequência de 9,5 GHz e frequência de modulação de 100 kHz.

4.6.3 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os dados de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos em um Espectrômetro Shimadzu FTIR da Seção de Química do IME. As amostras de perlita, bagaço-de-cana e ferrita foram analisadas utilizando KBr em pó misturado com o material. Os espectros foram coletados nas faixas de 350 – 4000 cm^{-1} e 500 – 4000 cm^{-1} .

4.6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento JEOL. As amostras analisadas foram colocadas sobre uma superfície adesiva de carbono, com a necessidade de recobrimento da amostra por outro metal. As análises foram realizadas no laboratório de análises de MEV da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais do IME.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Em virtude do número de amostras testadas no processo de sorção, (levando em conta um sistema estático e um sistema dinâmico) o tratamento estatístico foi realizado considerando-se o intervalo de confiança t de Student (BARROS NETO, *et al.*, 2003).

Neste trabalho tem-se o interesse em comparar amostras preparadas em condições diferentes. O principal teste é o t de Student para dados pareados.

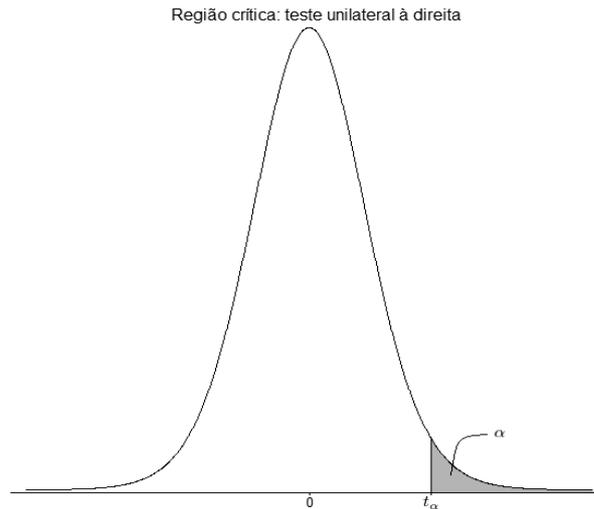


FIG. 4.6 Região crítica do Test t.

Um caso especial de teste t para duas amostras ocorre quando as observações de interesse são coletadas em pares. Para cada par de observações deve-se determinar a diferença **d** entre cada par de valores e então testar a hipótese nula de que a medida das diferenças na população é zero. A estatística do teste é dada a seguir.

A diferença média para um conjunto de observações pareadas é:

$$d_{Média} = \frac{\sum d}{N} \quad (4.6)$$

O desvio padrão das diferenças das observações é dado por:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum(d^2 - d_{média}^2)}{n - 1}} \quad (4.7)$$

A estatística do teste será:

$$t = \frac{d_{média}}{s_d / \sqrt{N}} \quad (4.8)$$

Essa estatística deve ser comparada com o valor crítico do teste t de Student para determinado nível de significância α e $n-1$ graus de liberdade. A região de rejeição é dada por $t > t_{\alpha, n-1}$ ou $t < -t_{\alpha, n-1}$ (MONTGOMERY *et al.*, 2003).

Com a planilha *Excel*, foi possível realizar os testes de significância estatística acessando o menu ferramentas como descrito a seguir.

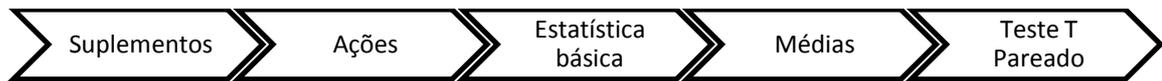


FIG. 4.7 Processo de execução do Teste t pareado no *Excel*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

As fases cristalinas dos picos característicos da amostra Ni-Zn, estão mostradas na FIG. 5.1.

Como relatado anteriormente, os difratogramas foram analisados com o auxílio do programa TOPAS Academic, versão 5.1, que utiliza o método de Rietveld. As fichas usadas foram do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) para as respectivas fases identificadas: fase ferrita ICSD- 40040 CIF, Magnetita ICSD – 77592 CIF, tainita ICSD – 103556 CIF. A qualidade do ajuste foi verificada por meio do parâmetro *Goodness of fit* (GOF), que é considerado muito bom quando seu valor está entre 1,0 e 4, para amostras de mais de uma fase.

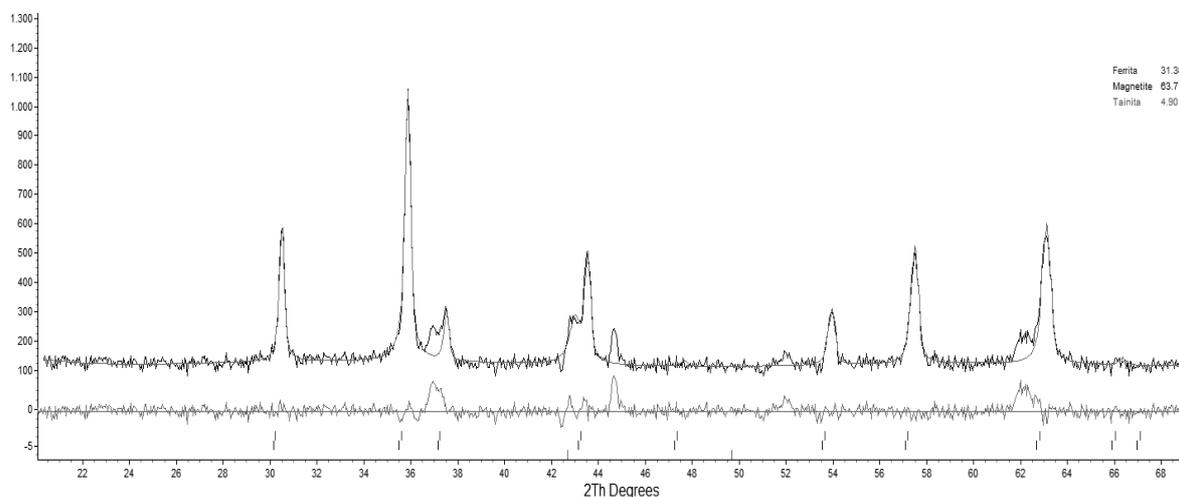


FIG. 5.1 Difratograma da ferrita de níquel-zinco.

A TAB. 5.1 abaixo contém parâmetros extraídos do arquivo gerado pelo programa TOPAS versão 5.1 como: os valores do tamanho médio dos cristalitos (D), massa específica, parâmetro de rede (a) e porcentagem de cada fase encontrada. A fase ferrita apresentou um elevado tamanho de partícula, possivelmente pela

temperatura muito alta alcançada no momento da queima, já que foi usada uma considerável razão de glicina (combustível da reação) e nitrato de 1,5. O GOF para esta amostra é 1,61 e está dentro da faixa de aceitação.

TAB. 5.1 Parâmetros obtidos a partir do difratogramas de raios X.

Fase formada	% de fase	Massa específica (g/cm³)	Parâmetro de rede (a) (Angstrom)	Tamanho médio de cristalito (D)(nm)
Ferrita (Ni _{0,7} Zn _{0,3} Fe ₂ O ₄)	31,38	5,32	8,36	150
Magnetita(Fe ₃ O ₄)	63,61	5,22	8,37	69
Tainita (Ni ₃ Fe)	4,90	7,71	3,36	22

5.2 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

A FIG. 5.2 mostra o espectro de ressonância ferromagnética da amostra de Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄. O campo de anisotropia do sistema Ni-Zn foi estimado a partir do espectro experimental de ressonância. A anisotropia de ferritas mistas de níquel e zinco muda com a concentração de zinco, pois maiores concentrações de zinco reduzem o campo de anisotropia do material (CARVALHO, 2012). Através do espectro mencionado é possível obter-se a largura pico-a-pico (ΔH), que é de 0,3 T, um valor considerável de anisotropia. Um grande valor de ΔH (T) representa uma elevada anisotropia. É possível observar na FIG. 5.2 que a região de alto campo possui o pico mais largo do que a região de baixo campo, o que mostra que a anisotropia é positiva.

1ª Derivada da absorção de microondas

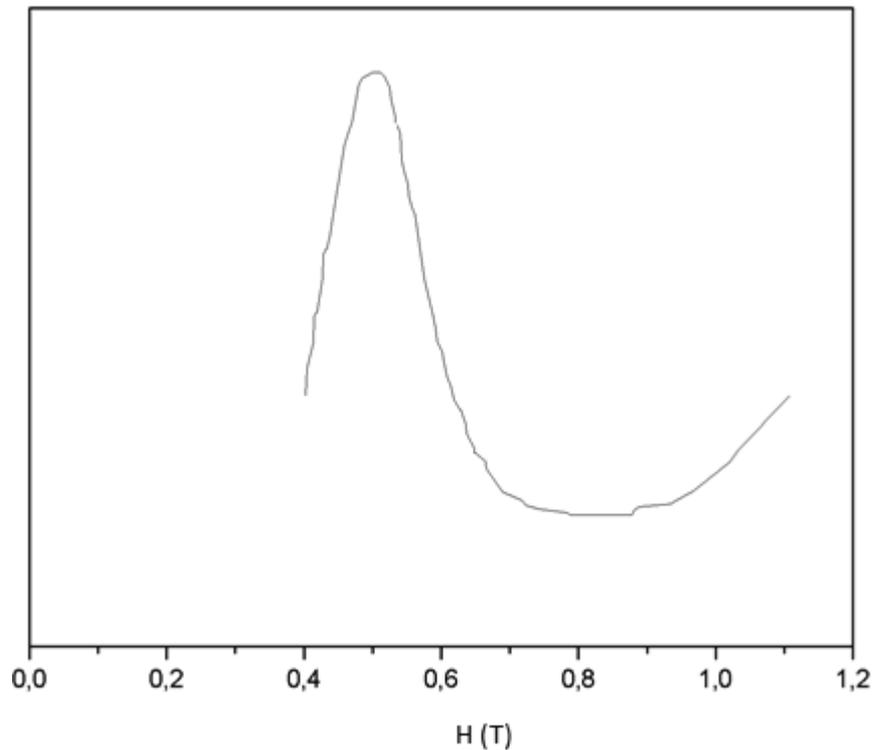


FIG. 5.2 Espectro de ressonância ferromagnética da amostra de ferrita.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A técnica de IV-TF foi usada para avaliar qualitativamente a composição dos sorventes e da ferrita produzida, indicando suas principais estruturas nos picos de determinadas faixas do espectro.

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) da amostra da ferrita Ni-Zn é mostrado na FIG. 5.3. As bandas de absorção de infravermelho dos espectros variam de 100 a 1000 cm^{-1} e são geralmente atribuídos a vibrações dos íons na rede cristalina EL-SAYED *et al.*, (2002). A formação da fase ferrita foi identificada pelas regiões do espectro compreendidas entre $350 - 500\text{ cm}^{-1}$ e $500 - 750\text{ cm}^{-1}$. WALDRON (1955) e HAFNER (1961) *apud* EL-SAYED *et al.*, (2002) atribuíram a banda na região de $500 - 750\text{ cm}^{-1}$ a vibrações dos grupos tetraédricos e a banda $350 - 500\text{ cm}^{-1}$ aos grupos octaédricos.

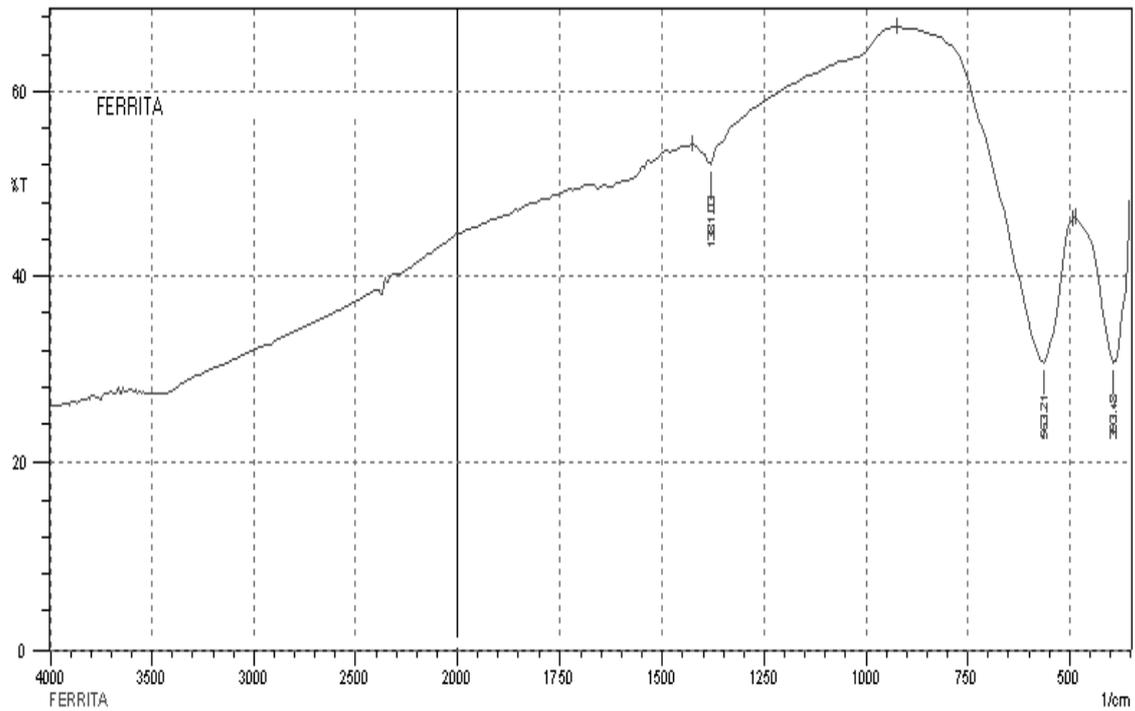


FIG 5.3 Espectro de infravermelho da ferrita de níquel-zinco com G/N 1,5.

A análise do espectro da FIG. 5.4 foi efetuada levando em conta picos característicos e modos de vibração da perlita. A região de $800 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à faixa de absorção de vibração do Si-O, representando o pico mais intenso do espectro, devido a perlita ser constituída predominantemente de óxido de sílica. A região de $750 - 790 \text{ cm}^{-1}$ é referente à banda de vibração do grupo Si-O-Al. A absorção em 1650 cm^{-1} representa o pico de frequência da hidroxila e da água fisicamente adsorvida. A região de $3000 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ diz respeito à vibração de grupos hidroxila ligados com hidrogênio na superfície (AKÇAM, *et al.*, 2013).

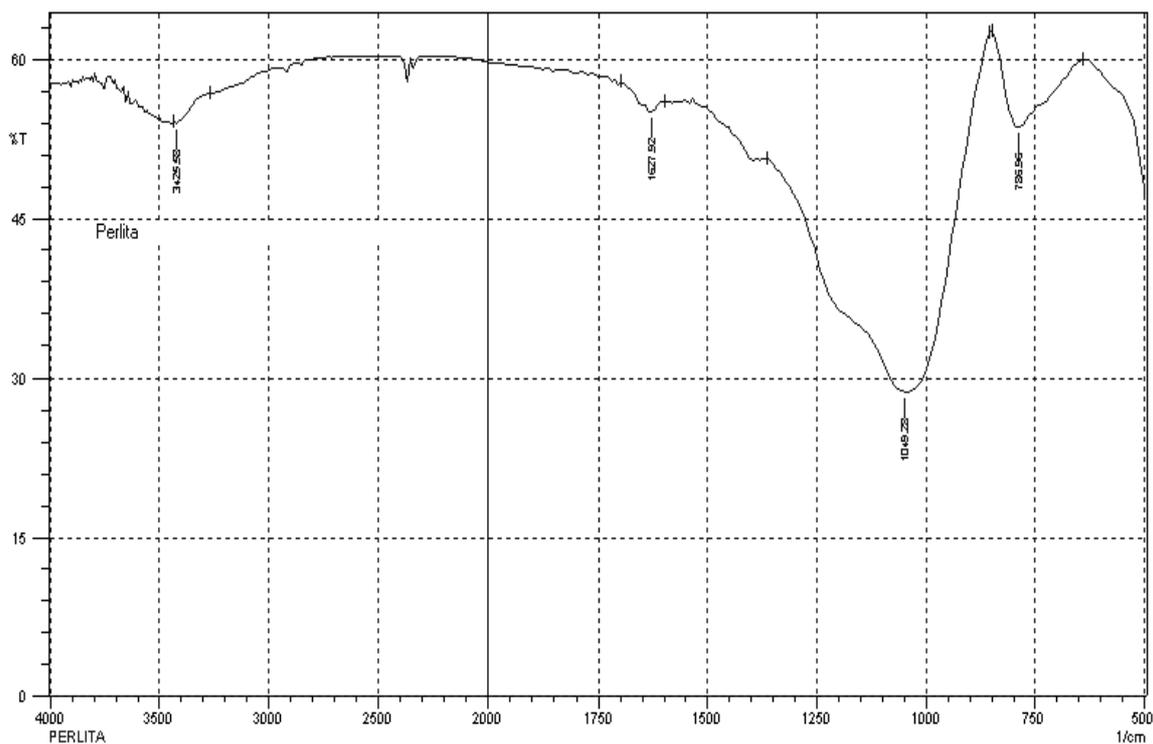


FIG 5.4 Espectro de infravermelho da perlita expandida.

As principais bandas identificadas na FIG. 5.5, para os constituintes do bagaço, estão descritas a seguir: de $3412 - 3460 \text{ cm}^{-1}$ do estiramento do grupo (O-H), em $2842 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ vibrações de deformação axial do (C-H) de grupos metila ou metileno, em $1655 - 1675 \text{ cm}^{-1}$ característica de estiramento da carbonila (C=O) frequentes de carboidratos, em $1593 - 1605 \text{ cm}^{-1}$ vibração do anel aromático e estiramento de C=O, em $1460 - 1470 \text{ cm}^{-1}$ deformação (C-H) assimétrica em CH_3 e CH_2 , em $1266 - 1270 \text{ cm}^{-1}$ vibração do anel guaiacila com estiramento C=O, em 830 cm^{-1} estiramento (C-H) em siringila, guaiacila e hidroxifenila (MARABEZI, 2009). O espectro fornece uma análise qualitativa da constituição do bagaço.

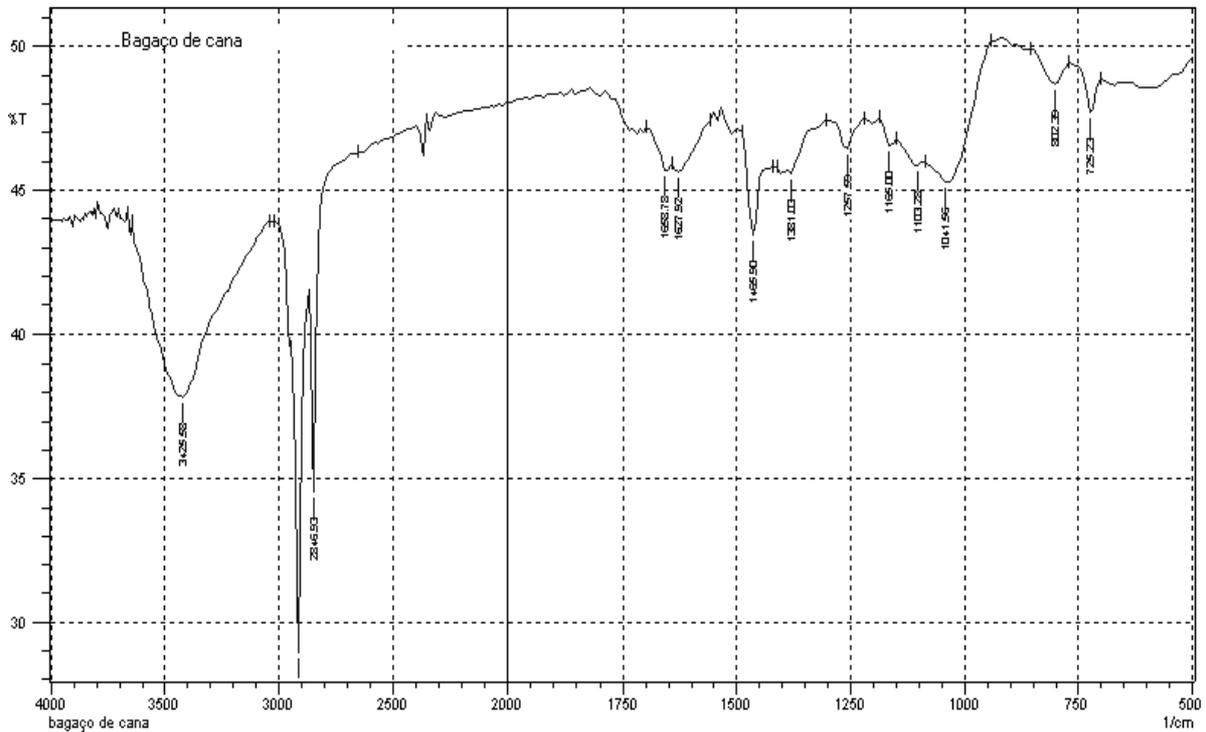


FIG 5.5 Espectro de infravermelho do bagaço de cana.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A perlita expandida mostrada na FIG. 5.6 apresenta alta porosidade, conforme visualizado na distribuição dos poros com pequenas aberturas, em forma de placas, as quais apresentam mais ou menos o mesmo tamanho. Os poros são predominantemente do tipo abertos. As áreas porosas são promissoras ao fenômeno de sorção, além de ser um indício de área superficial vultosa. A FIG. 5.7 mostra a micrografia da perlita expandida com óleo adsorvido recobrendo todos os poros adjacentes à superfície, mesmo sendo um material de caráter hidrofílico foi capaz de sorver o óleo a qual foi exposto. SOUZA (2010) avaliou a capacidade de sorção com petróleo da perlita hidrofobizada com óleo de linhaça, e concluiu que essa capacidade praticamente não foi alterada quando comparada com a perlita expandida pura. Isso se deve possivelmente a saturação dos poros da perlita com óleo usado para hidrofobizar.

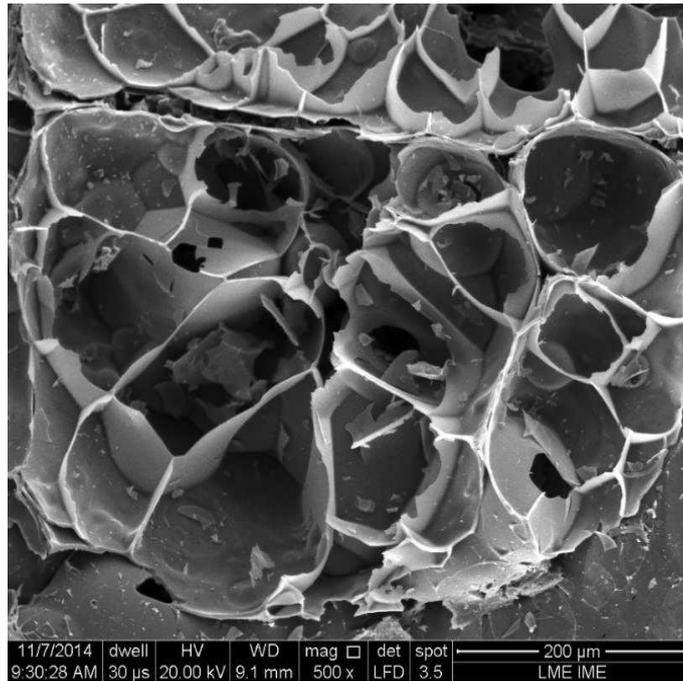


FIG 5.6 (a) MEV da perlita expandida.

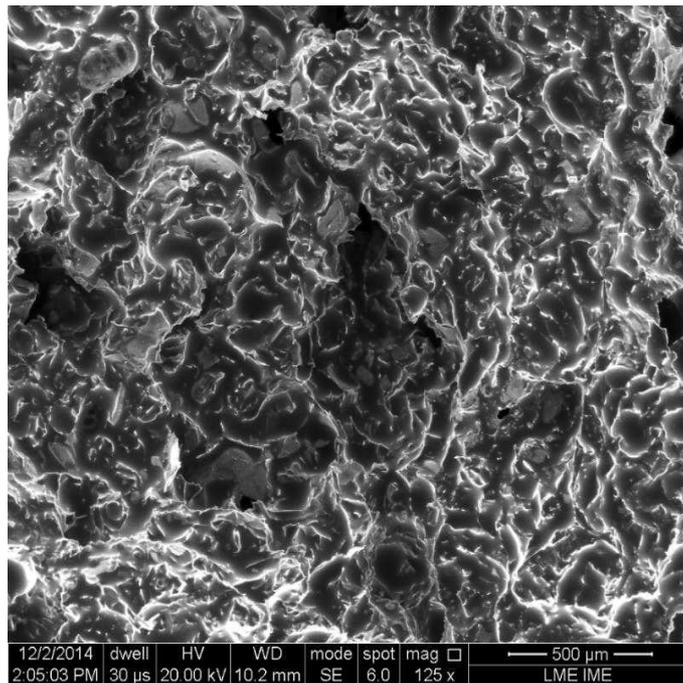


FIG 5.7 MEV da perlita expandida com óleo sorvido.

O bagaço de cana na FIG. 5.8 tem alta porosidade, conforme visualizado na distribuição dos poros, os quais apresentam mais ou menos o mesmo tamanho e são organizados de forma geométrica similar a uma comédia de abelhas. As áreas porosas são promissoras ao fenômeno de sorção, além de ser um indício de área

superficial vultosa. A FIG. 5.9 mostra a micrografia do bagaço com óleo sorvido recobrendo todos os poros adjacentes a superfície.

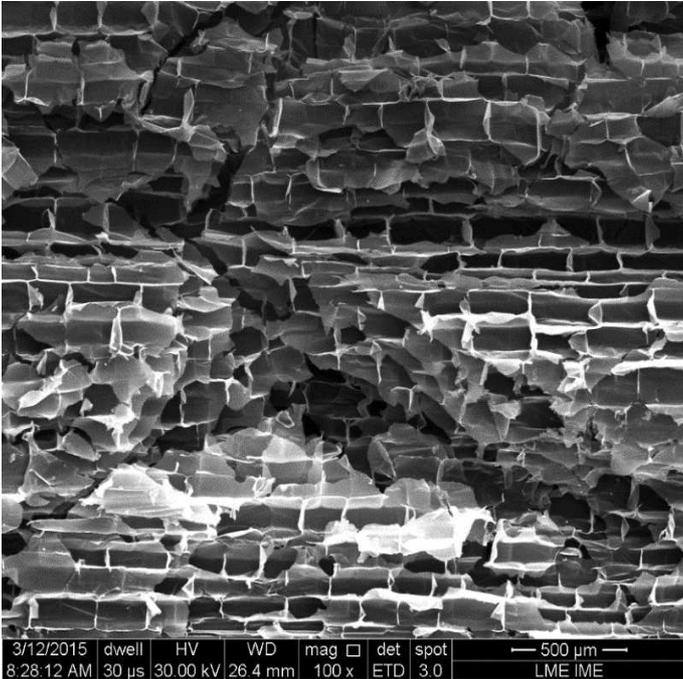


FIG 5.8 MEV do bagaço de cana.

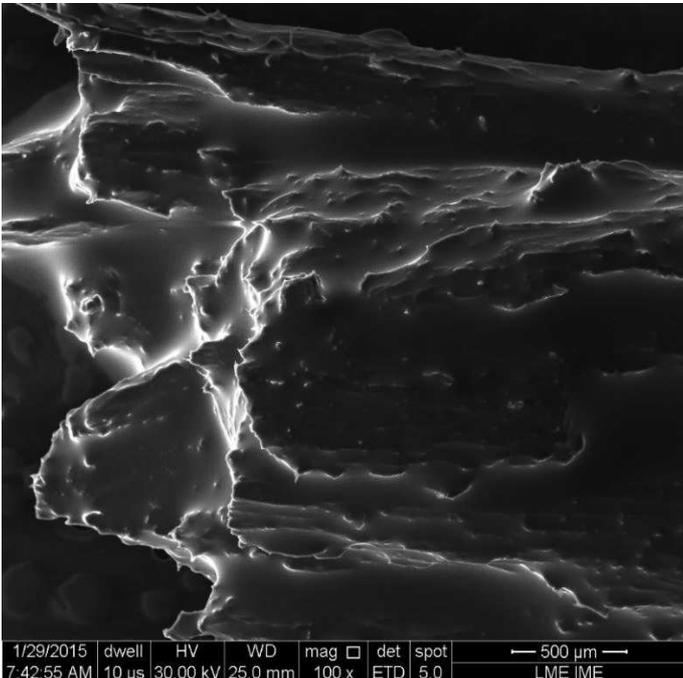


FIG 5.9 MEV do bagaço de cana com óleo sorvido.

5.5 CAPACIDADE DE SORÇÃO DA PERLITA

Os testes de sorção com óleo foram executados primeiramente para a perlita expandida. A TAB 5.1 apresenta as massas finais e a capacidade de sorção, que foi calculada por meio da EQ. 4.1 (na página 40). Os valores de CS (%) variaram entre 243,48 % e 281,4%.

TAB 5.2 Massas finais e a capacidade de sorção da perlita para um sistema estático.

Teste	Massa inicial de perlita (g)	Massa final de perlita (g)	Capacidade de sorção (%)
1	0,5	1,7946	258,92
2	0,5	1,9070	281,40
3	0,5	1,7180	243,60
4	0,5	1,8662	273,24
5	0,5	1,8105	262,10
6	0,5	1,8759	275,18
7	0,5	1,7944	258,88
8	0,5	1,8579	271,58
9	0,5	1,7917	258,34
10	0,5	1,7174	243,48

Os testes de sorção com óleo foram executados para a perlita expandida usando um sistema dinâmico com 300 rpm, para avaliar se o efeito da rotação foi eficiente no processo de difusão de transferência de massa. A TAB 5.3 apresenta as massas finais e a capacidade de sorção calculada pela EQ 4.1.

TAB 5.3 Massas finais e a capacidade de sorção da perlita para um sistema dinâmico.

Teste	Massa inicial de perlita (g)	Massa final de perlita (g)	Capacidade de sorção (%)
1	0,5	1,7781	255,62
2	0,5	1,7909	258,18
3	0,5	1,9664	293,28
4	0,5	1,5882	217,64
5	0,5	1,5964	219,28
6	0,5	1,5212	204,24
7	0,5	1,6015	220,30
8	0,5	1,8684	273,68
9	0,5	1,8556	271,12
10	0,5	1,8828	276,56

Na TAB. 5.4 estão apresentados os dados da massa final média da perlita pesada após o processo de sorção tanto no sistema estático como no sistema dinâmico a 300 rpm, e suas respectivas capacidades de sorção médias, calculadas pela EQ. 4.2. Os resultados mostraram que o processo com rotação gerou um resultado médio de capacidade de sorção (%) com valor inferior quando comparado ao sistema estático. Isso deve-se possivelmente ao fato que a perlita, através do efeito de rotação ficou parcialmente imersa ao óleo, ou seja, diminuindo sua área de contato disponível para sorver óleo, indicando que o método com rotação foi inadequado.

TAB. 5.4 Massas finais e capacidades de sorção médias da perlita para os dois sistemas estudados.

Teste	Massa final média de perlita (g)	Capacidade de sorção Média (%)
Sistema estático	1,81336 ± 0,02	262,672 ± 4,05
Sistema dinâmico	1,74495 ± 0,05	248,990 ± 9,79

5.5.1 TEST T PARA AS ANÁLISES DE CAPACIDADE DE SORÇÃO DA PERLITA

Visando melhorar estatisticamente os resultados obtidos da capacidade de sorção dos dois sistemas, foi utilizado o Teste t de Student, que é usado com frequência quando se necessita comparar médias de amostras diferentes para verificar se a inserção de um fator é capaz de mudar significativamente o valor das médias. O parâmetro usado para descrever a distribuição t é o número de graus de liberdade (α), e a hipótese adotada para o teste t é a seguinte:

- $H_0 : \mu_1 = \mu_2$ vs $H_1 : \mu_1 > \mu_2$, rejeita H_0 se, $t > t(\alpha)_{n-1}$;
- Caso contrário, não se rejeita H_0 .

É importante notar que quando os dados utilizados são emparelhados a comparação é mais perfeita, já que outros fatores poderão influenciar o resultado em quaisquer duas amostras. As amostras foram chamadas de 1 e 2 e as medidas dos indivíduos de x_1 e x_2 . Ao se aplicar o teste, investiga-se se os valores de x_1 são em média, iguais aos valores de x_2 , ou seja, o objetivo do teste é verificar se a média das diferenças entre os pares diferiu significativamente ou não de zero.

Através do Excel e dos procedimentos de cálculos já descritos no capítulo 4, foi possível se obter a estatística do teste, resumida na TAB. 5.5. Essa estatística foi comparada com o valor crítico do teste t de Student para o nível de significância 5% e $(n - 1)$ graus de liberdade. Assim o t calculado (1,1027) é comparado com o t crítico tabelado (0,05) que é de 1,833 (BARROS NETO *et al.*, 2003). A região de rejeição é dada por $t > t(\alpha)_{n-1}$ (MONTGOMERY *et al.*, 2003). Então, pode-se concluir que o valor calculado não se encontra dentro da região de rejeição, ou seja, a diferença não é significativa entre os valores de capacidade de sorção da perlita no sistema estático e dinâmico, em um nível de significância de 95%.

TAB. 5.5 Estatística do Teste t pareado para testes usando perlita.

Informação	Valor
T	1,103
Graus de Liberdade	9
P-valor	0,299
Média das Diferenças	13,682
Desvio Padrão das diferenças	39,234
Intervalo de Confiança	95%
Limite Inferior	-14,384
Limite Superior	41,749

5.6 CAPACIDADE DE SORÇÃO DO BAGAÇO DE CANA

A TAB. 5.6 apresenta as massas finais e a capacidade de sorção, que foi calculada por meio da EQ. 4.1 (vide página 40). Os valores variaram entre 358,96 % e 495,54 %.

TAB 5.6 Massas finais e a capacidade de sorção do bagaço para um sistema estático.

Teste	Massa inicial do bagaço (g)	Massa final do bagaço (g)	Capacidade de sorção (%)
1	0,5	2,9776	495,52
2	0,5	2,9838	496,76
3	0,5	2,3889	377,78
4	0,5	2,5339	406,78
5	0,5	2,3855	377,10
6	0,5	2,2948	358,96
7	0,5	2,8106	462,12
8	0,5	2,5384	407,68

9	0,5	2,8911	478,22
10	0,5	2,6511	430,22

Os testes de sorção com óleo foram executados com o bagaço usando um sistema dinâmico com 300 rpm, para avaliar se o efeito da rotação foi eficiente no processo de difusão de transferência de massa. O processo descrito acima também foi repetido para o sistema usando rotação. A TAB. 5.7 apresenta as massas finais e a capacidade de sorção calculada pela EQ. 4.1. Os valores de CS (%) variaram entre 320,44 % e 471,48 %.

TAB. 5.7 Massas finais e a capacidade de sorção do bagaço para um sistema dinâmico.

Teste	Massa inicial do bagaço (g)	Massa final do bagaço (g)	Capacidade de sorção (%)
1	0,5	2,4508	390,16
2	0,5	2,7414	448,28
3	0,5	2,5511	410,22
4	0,5	2,4850	397,00
5	0,5	2,2698	353,96
6	0,5	2,1022	320,44
7	0,5	2,8574	471,48
8	0,5	2,3390	367,80
9	0,5	2,3039	360,78
10	0,5	2,5809	416,18

Na TAB. 5.8 estão apresentados os dados da massa final média do bagaço pesado após o processo de sorção tanto no sistema estático como no sistema dinâmico a 300 rpm, e suas respectivas capacidades de sorção médias, calculadas pela EQ. 4.2. Os resultados mostraram que o processo com rotação gerou um resultado médio de capacidade sorção (%) bem inferior quando comprado ao sistema estático. Isso deve-se ao fato do bagaço aspergir para fora do contato com óleo durante o processo com rotação. Sua geometria de fibras é diferente dos grãos

de formato arredondado da perlita, e assim também ficou parcialmente imerso ao óleo, ou seja, diminuindo sua área de contato disponível para sorver óleo.

TAB. 5.8 Massas finais e capacidades de sorção médias do bagaço para os dois sistemas estudados.

Teste	Massa final média de bagaço (g)	Capacidade de sorção Média (%)
Sistema estático	2,6456 ± 0,08	429,11 ± 16,23
Sistema dinâmico	2,4682 ± 0,07	393,63 ± 14,35

5.6.1 TESTE T PARA AS ANÁLISES DE CAPACIDADE DE SORÇÃO DO BAGAÇO DE CANA

Os resultados obtidos de capacidade de sorção do bagaço de cana para dois sistemas também foram avaliados estatisticamente, utilizado o Teste t de Student nas mesmas condições de hipótese e parâmetros adotados para as análises usando perlita.

Através da ferramenta Excel e dos procedimentos de cálculos já descritos no capítulo 4, foi possível se obter a estatística do teste, resumida na TAB. 5.9. Essa estatística foi comparada com o valor crítico do teste t de Student para o nível de significância 5% e n_1+n_2-2 graus de liberdade. Assim o t calculado (2,398) é comparado com o t crítico tabelado (0,05) que é de 1,833 (BARROS NETO *et al.*, 2003). A região de rejeição é dada por $t > t(\alpha)_{n_1+n_2-2}$ ou (MONTGOMERY *et al.*, 2003). Então, pode-se concluir que o valor calculado se encontra dentro da região de rejeição, ou seja, existe diferença significativa na capacidade de sorção do bagaço entre o sistema estático e dinâmico.

TAB. 5.9 Estatística do Test t pareado para testes usando bagaço.

Informação	Valor
T	2,399
Graus de Liberdade	9
P-valor	0,0399

Média das Diferenças	35,484
Desvio Padrão das diferenças	46,779
Intervalo de Confiança	95%
Limite Inferior	2,020
Limite Superior	68,948

5.7 VELOCIDADE DE ARRASTE DO BLOCO

5.7.1 VELOCIDADE DE ARRASTE DO BLOCO USANDO PERLITA

Inicialmente, foi derramado 0,5 g de perlita na superfície do tanque contendo óleo e esperou-se 5 minutos. Em seguida o compósito foi derramado de forma a cobri-la. Após 10 segundos o compósito endureceu e formou um bloco constituído do sorvente com óleo mais o compósito (FIG. 5.10). O tanque foi cheio com água para os testes de velocidade de arraste do bloco. Partindo do repouso, o bloco movimentou-se no sentido de um ímã mantido a 10 cm do bloco. Para determinar a velocidade média do bloco, foi medido o intervalo de tempo gasto para o bloco percorrer 10 cm na direção do ímã. O processo foi feito para dez blocos, todos estes sempre como a mesma massa do compósito e a mesma massa inicial de perlita (antes do processo de sorção) e para cada um deles foi executado cinco vezes o processo de arraste.

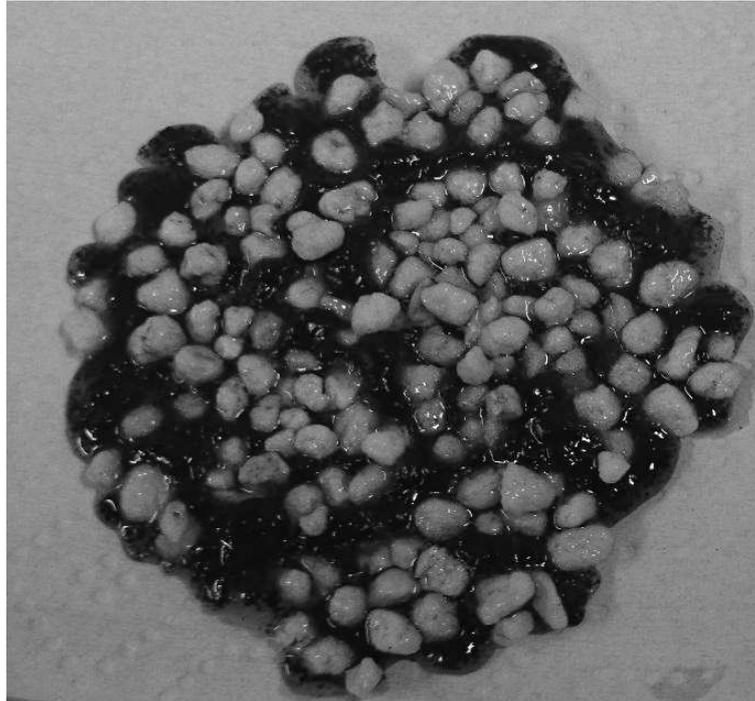


FIG. 5.10 Bloco formado pelo compósito mais perlita e óleo.

A TAB.5.10 mostra a velocidade média para cada bloco e o erro da média, determinados da forma descrita no item 4.5.

Com o compósito de 5%p de ferrita para temperatura de 65°C foi possível obter as velocidades, pois o volume da ferrita foi suficiente para formação do compósito sem apresentar uma grande aglomeração e sem se desprender da matriz. MELO (2014) determinou a velocidade do compósito com 13%p de ferrita e verificou que não era possível fazer testes além desta porcentagem em peso, pois o volume alcançado pela ferrita foi muito maior e a parafina foi insuficiente para formar o compósito. Assim, visando a avaliar a possibilidade do arraste numa proporção de ferrita menor do que a estudada por Melo, neste trabalho mostrou a viabilidade do arraste em menor concentração. As velocidades variaram entre 88 e 133 ($\text{cm}^{-2}\text{m/s}$), uma variação que pode ser atribuída a perdas de massa no processo de formação do bloco, como também a algumas perlitas que se desprenderam antes dos ensaios de arraste.

TAB. 5.10 Velocidade média do bloco contendo perlita.

Bloco	Velocidade (10^{-2}cm/s)
1	123,00 \pm 0,03
2	133,00 \pm 0,03
3	107,00 \pm 0,03
4	107,00 \pm 0,05
5	101,00 \pm 0,04
6	86,00 \pm 0,03
7	88,00 \pm 0,03
8	120,00 \pm 0,05
9	105,00 \pm 0,04
10	102,00 \pm 0,02

5.6.2 VELOCIDADE DE ARRASTE DO BLOCO USANDO BAGAÇO DE CANA

Inicialmente, foi derramado 0,5 g do bagaço de cana na superfície do tanque contendo óleo e esperou-se 5 minutos. Em seguida o compósito foi derramado de forma a cobri-lo. Após 10 segundos o compósito endureceu e formou um bloco constituído do bagaço com óleo mais o compósito (FIG. 5.11). O tanque foi cheio com água para os testes de velocidade de arraste do bloco. Partindo do repouso, o bloco movimentou-se no sentido de um ímã mantido a 10 cm do bloco. Para determinar a velocidade média do bloco, foi medido o intervalo de tempo gasto para o bloco percorrer 10 cm na direção do ímã. O processo foi feito para oito blocos, e para cada um deles foi executado cinco vezes o processo de arraste.



FIG. 5.11 Bloco formado pelo compósito mais bagaço e óleo.

A TAB. 5.11 mostra a velocidade média para cada bloco e o erro da média, determinados da forma descrita no item 4.5. As velocidades variaram entre 78 e 97(10^{-2} cm/s). Pode-se perceber que as velocidades para os blocos contendo bagaço foram de modo geral menores do que os blocos contendo perlita. Isso deve estar relacionado à capacidade de sorção (%) do bagaço que foi maior, atribuindo maior massa ao bloco e diminuindo assim sua velocidade sob ação de um campo magnético.

TAB. 5.11 Velocidade média do bloco contendo bagaço.

Bloco	Velocidade (10^{-2} cm/s)
1	81,00 ± 0,02
2	83,00 ± 0,02
3	78,00 ± 0,01
4	87,00 ± 0,02
5	83,00 ± 0,02
6	85,00 ± 0,02
7	97,00 ± 0,01
8	88,00 ± 0,02

Na TAB. 5.12 estão apresentados os dados da velocidade final média da perlita e do bagaço-de-cana. Os resultados mostraram que a velocidade da perlita gerou um resultado médio bem inferior quando comparado a velocidade do bagaço-de-cana.

TAB. 5.12 Velocidade média da perlita e do bagaço-de-cana.

Teste	Velocidade média de arrasto (10⁻²cm/s)
Perlita	107,20 ± 0,04
Bagaço-de-cana	85,25 ± 0,02

6 CONCLUSÕES

Com a técnica de difração de raios X, foi confirmada a fase ferrita na amostra produzida e foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos. A ferrita de $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentou tamanho dos cristalitos da ordem de 150 nm.

O espectro de ressonância magnética apresentou uma grande largura de linha pico-a-pico, o que significa uma considerável anisotropia magnética.

Através do espectro de infravermelho por transformada de Fourier foi possível determinar a existência de sítios tetraédricos e octaédricos, confirmando novamente a fase ferrita. No espectro da perlita e do bagaço de cana-de-açúcar suas principais bandas foram identificadas em concordância com os dados encontrados na literatura.

A microscopia eletrônica de varredura confirmou a superfície porosa da perlita e do bagaço de cana disponível para sorção, a perlita com aberturas em forma de placa e o bagaço com aberturas em formato retangular.

Os testes de avaliação da capacidade de sorção de óleo pela perlita e pelo bagaço-de-cana com e sem agitação foram comparados e observou-se que a agitação não melhorou a capacidade de sorção dos sorventes. Quanto à comparação entre os dois sorventes, o bagaço-de-cana apresentou melhores resultados do que a perlita. Isso pode ser explicado pelo fato de o bagaço ter poros maiores e também pela existência de poros do tipo de transmissão, o que contribui para a penetração do óleo, enquanto a perlita apresenta apenas poros do tipo isolado.

Todos os compósitos fabricados e associados à perlita e ao bagaço-de-cana apresentaram as características esperadas: mantiveram-se na superfície do óleo, solidificaram-se quando aplicados ao sorvente impregnado com óleo, formaram um bloco sólido e moveram-se na superfície da água em direção e sentido do campo magnético aplicado. As maiores velocidades foram as dos blocos contendo perlita.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Algumas possibilidades para o prosseguimento desta pesquisa são as seguintes:

Testar outros tipos de ferritas mistas encontradas na literatura para formação do compósito, assim como outras formas de revestimento polimérico.

Avaliar quantitativamente o óleo sorvido nos diferentes sorventes usando técnicas como a termogravimetria. É interessante uma avaliação comparativa entre vários tipos de óleo.

Determinar a capacidade de sorção CS (%) para várias concentrações de óleo em água.

Utilizar um tanque maior, com maiores manchas de óleo, e avaliar o custo operacional aplicado ao processo em escala de produção.

Investigar métodos de separação do óleo sorvido que permitam o reaproveitamento do compósito.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G., Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007.
- AKÇAM, O.; KARACA, E., Development of water vapor resistance feature of polyester woven fabrics by using perlite additive. **Textile and Apparel**, v. 23, n. 3, p. 233 – 240, 2013.
- ALKAN, M. et al. Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 309-318, 2005.
- ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1340–1346, 2005.
- BADHAN, A. K.; CHADHA, B. S.; KAUR, J.; SAINI, H.S.; BHAT, M. K., Production of multiple xylanolytic and cellulolytic enzymes by thermophilic fungus *Myceliophthora*. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 504-510, 2007.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., **Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na indústria**. 2ª ed. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2003.
- BASTANI, D. et al. Study of oil sorption by expanded perlite at 298,15 K. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 295-300, 2006.
- BELARMINO, L. D., **Avaliação da Potencialidade da Perlita Natural e Expandida na Adsorção de Metais**. Tese de doutorado – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- BIENKOWSKI, A., **J. Physique**, v. 46, 1985, p. 433.
- BRANDÃO, P. C., **Avaliação do uso do bagaço de cana com adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

- BRITO, V. L. O., Ferritas Ni-Zn revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica, **Cerâmica**, v. 52, n° 324, p. 221-231, 2006.
- CAMILO, R. L., **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recobertas por 3-Aminopropiltriétoxissilano Para o Uso como Material Híbrido em nanotecnologia**. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- CALLISTER JUNIOR, W. D., **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**, 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- CARDOSO L. H. G., **Nanopartículas Magnéticas De Ferritas Mistas De Cobalto e Zinco**. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- CARVALHO, D. G., **Nanopartículas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ Sintetizadas pelo Método de Sol-Gel/Combustão**. Dissertação de mestrado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- CARVALHO, D. G., Síntese e caracterização de nanopartículas de $NiFe_2O_4$ utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea, **Revista Matéria**, v. 18, n° 2, p. 1323 – 1328, 2013.
- CHOMOUCKA, J.; DRBOHLAVOVA, J.; HUSKA, D.; ADAM, V.; KIZEK, R.; HUBALEK, J. Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering. **Pharmacological Research**, v. 62, p. 144-149, 2010.
- CORTOPASSI, W. A.; MONTEIRO, A. P.; BRAZ, A. S. A.; SANTOS, E. H.; ABREU, A. C. A. F.; OLIVEIRA, F. A.; CARVALHOSA, J. C.; OLIVEIRA, L. R. M.; OLIVEIRA, F. M.; OLIVEIRA, B. S. V.; FIGUEIREDO, A. B. S., Uso de nanopartículas de ferrita de cobalto para a remoção de óleo na superfície da água com turbilhonamento. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 28, p. 24-32, 2011.
- COUTO, G. G., **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- COEY. J. M. D., **Magnetism and Magnetic Materials**, Cambridge University Press, p. 617. 2009.
- COSTA, A. C. F. M.; DINIZ, A. P. A.; GAMA, L.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Comparison of Ni-Zn ferrite powder preparation by combustion reaction

- using different synthesization rates, **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20-2 p. 582-587, 2004.
- CULLITY, B. D; GRAHAM, C. D., **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 2009.
- DO, D. D., **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics**. Imperial College Press, London, 1998.
- DURMUS, Z.; KAVAS, H.; BAYKAL, A.; SOZERI, H.; ALPSOY, L.; ÇELIK, S.Ü., TOPRAK, M.S., Synthesis and characterization of L-carnosina coated iron oxide nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 2555-2561, 2011.
- El-Sayed, A. M., Influência do teor de zinco em algumas propriedades da ferrita Ni-Zn. **Cerâmica Internacional**, v. 28, n. 4, p. 363-367, 2002.
- EPA - Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>.
- ERNESTO, V. A. R. T., **Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético**. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P., **Introdução ao magnetismo dos materiais**. 1ª ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- FERREIRA, T. R., **Sorção de petróleo por fibras naturais**. Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B., INFORCATI, P. F., **Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações**. CT2008-172-00, Cap. 20, 451-465 p., Rio de Janeiro, 2008.
- GEANKOPLIS, C. J., **Transport Processes and Unit Operations**. 3ª ed. Rio de Janeiro: LCT, 1993.
- GHASSABZADEH, H.; TORAB-MOSTAEDI, M.; GHAEMI, A., Characterizations of Co (II) and Pb (II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 73-79, 2010.
- GOMES FILHO, A. C.; SIMÕES, A. N.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; OLIVEIRA. J. B. L., Efeito da concentração de zinco nas características estruturais do sistema

- $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtido por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.1, p. 39 - 42, 2012.
- GOPAL REDDY, C. V. G.; MANORAMA, S. V.; RAO, V. J., Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 55, p. 90-95, 1999.
- GOUVEIA, E. S.; NASCIMENTO, R. T.; MAIOR, A. M. S., Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500–1503, 2009.
- GLOBUS, A.; PASCARD, H.; CAGAN, V., Distância entre íons magnéticos e propriedades fundamentais das Ferritas. **J. Physique, Colloque**, v. 38, n. 1, p. 13-168, 1977.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W., Adsorption Surface Area and Porosity. 1^a ed., London and New York: Academic Press, 1967.
- HAFNER, S., The absorption of some metal oxides with spinel structure. **Z. Krist.**, n. 115, p. 331–358, 1961.
- HARRIS, G.; KOON, N. C.; WILLIAMS, C. M.; ZHANG, Q.; ABE, M.; KIRKLAND, J. P.; MCKEOWN, D. A.; **IEEE Trans. Magn.** v. 31, n° 6, 1995.
- HUANG, Y.; TANG, Y.; WANG, J., *et al.*, Syntheses of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild condition, **Material Chemistry and Physics**, v. 97, p. 394 – 397, 2006.
- INNOCENTE, A. F., **Cogeração a partir da biomassa residual de cana-de-açúcar - estudo de caso**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista, Botucatu. 2011.
- IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisoption data for gás/solid systems**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.
- JACINTHO, G. V. M., **Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe_2O_4 (M = Fe e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais**. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, UNB, 2007.
- JAMEI, M.; GUIRAS, H.; CHTOUROU, Y.; KALLEL, A; ROMERO, E.; GEORGOPOULOS, I., Water retention properties of perlite as a material with crushable soft particles. **Engineering Geology**, v. 122, p. 261–271, 2011.

- KHAN, E.; VIROJNAGUD, W.; RATPUKDI, T.; Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff. **Chemosphere**, v. 75, n. 7, p. 681-689, 2004
- KARAIPEKLI, A.; SARI, A., Capric-myristic acid/expanded perlite composite as from-stable phase change material for latente heat termal energy storage. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2599-2605, 2008.
- KAVAS, H.; KASAPOGLU, N.; BAYKAL, A.; KOSEOGLU, Y., Characterization of NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by various methods. **Chemical Papers**, vol. 63, n. 4, p. 450-455, 2009.
- LEE, J. G., PARK, J. Y., OH, Y. J.; KIM, C. S., Magnetic properties of CoFe₂O₄ thin films prepared by a sol-gel methid. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 5, p. 2801-2804, 1998.
- LELIS, M. F F., **Ferritas Dopadas com Níquel ou Cobalto: Síntese, Caracterização e Ação Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- MARABEZI, K., **Estudo Sistemático das Reações Envolvidas na Determinação dos Teores de Lignina e Homocelulose em Amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar**. Dissertação de mestrado em Ciências Físico-Químicas, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- MELO, G. B. M., **Remoção de manchas de óleo em meio aquoso utilizando nanopartículas magnéticas dispersas em matriz de parafina**. Dissertação de Mestrado - Curso de Ciência dos Materiais, Departamento de Se/4, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Anuário estatístico de agroenergia 2012, 4^a edição, 2013. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_08_08_09_39_29_boletim_cana_portugues_-_abril_2013_1o_lev.pdf)
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C., **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- NANDAPURE A. I.; KONDAWAR S. B; SAWADH P. S.; NANDAPURE B. I., Effect of Zinc Substitution On Magnetic And Electrical Properties Of Nanocrystalline Nickel Ferrite Synthesized By Refluxing Method. **Physica B**, v. 407, p. 104 – 1107, 2012

- NASCIMENTO R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1ª ed., Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NOGUEIRA, J. P. A.; FERNADES, N. S., Determinação de Cu^{2+} por voltametria de pulso diferencial utilizando a perlita como adsorvente. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, 2008. Disponível em: <<http://www.annq.org/congresso2008/resumos/Resumos/T113.pdf>>. Acesso: 12/062014
- O'HANDLEY R. C., **Modern Magnetic Materials Principles and Applications**, John wiley e sons inc, p. 740, 2000.
- OLIVEIRA, A. F., **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel.** Tese de doutorado em Ciências agrônomicas, Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2010.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T., Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 7, p. 69-80, 2000.
- PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; Alessandra SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D; I., Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, V. 28, N° 5, p. 751-755, 2005.
- RAMANKUTTY, C. G.; SUGUNAN, S., Surface properties and catalytic of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by chemical methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, p. 39-51, 2001.
- RIBEIRO, T. H. **Sorção de petróleo na biomassa seca do macrófito aquático *Salvinia herzogii*.** 2000. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- RODRIGUEZ, G. J. B., O Porque de Estudarmos os Materiais Magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, 1998.
- ROMANIELO, L. L., **Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção de Gases Multicomponentes.** Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- ROULIA, M.; CHASSAPIS, K.; FOTINOPOULOS, C. H.; SAVVIDIS, T. H.; KATAKIS, D., Dispersion and Sorption of Oil Spills Emulsifier-Modified Expanded Perlite. **Spill Science & Technology Bulletin**, V. 8, P. 425-231, 2003.

- SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H., Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.
- SANTOS, E. V., **Adsorção de Mn (II) e Zn (II) em soluções aquosas usando perlita expandida revestida com quitosana**. Dissertação de Mestrado – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- SCHMIDT, W., “**Materiais elétricos: isolantes e magnéticos v. 2**”, 3ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2010.
- SHAFI, K. V. M.; GEDANKEN, A.; PROZOROV, R.; BALOGH, J., Sonochemical preparation and size-dependente properties of nanostructured CoFe_2O_4 particles. **Chem. Mater.**, v. 10, p.3445-3450, 1998.
- SILBER, A.; BAR-YOSEF, B.; SURYANO, S., Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, ionic strength, temperature, and pre-use as growth substrate. **Geoderma**, v. 170, p. 159-167, 2011.
- SOUZA, H. Y. S., **Estudo termoanalítico da perlita hidrofobizada com óleo de linhaça**, Dissertação de mestrado – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- SOUZA JUNIOR, J. B., **Nanopartículas Magnéticas de Cobalto e Ferritas de Cobalto Recobertas com Ouro como Materiais Biocompatíveis Visando Aplicação na Biomedicina**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- SOUZA NETO, F. N.; ARAÚJO, O. A., Preparação e caracterização de óxidos magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano. Trabalho apresentado no IX Seminário de Iniciação Científica, VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação e Semana Nacional de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual de Goiás, 2011.
- SOUZA, U. A. A.; SCHWANKE, R. O.; MALISKA, C. R., Medidas de difusividade em fase líquida de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas do tipo Y. Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, p. 1 – 8, Rio de Janeiro, 2003.
- TANOBE, et al. Evaluation of Flexible Posconsumed Polyurethane Foams Modified by Polystyrene Grafting as Sorbent Material for Oil Spills. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 1842-1849, 2009.
- TIROSH, E.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G., Optimizing colbat ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 465-470, 2006.

TORAB-MOSTAEDI, M.; GHAEMI, A.; GHASSABZADEH, H., (2011), Removal of strontium and barium from aqueous solutions by adsorption onto expanded perlite. **Canad. J. Chem. Eng.**, v. 89, n. 5, p. 1247-1254, 2011.

USLU, H.; DEMIR, G.; BAYAT, C.; WASEWAR, K. L.; BAMUFLEH, H. S., Adsorptive separation of adipic acid from aqueous solutions by perlite or its composites by manganese or copper. **Membrane Water Treatment**, v. 5, n. 4, p. 295-304, 2014.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Perlite Processing. AP 42,1. Ed. v.1, Cap 11.30: Mineral Products Industry, 1995.

VOLCANO DISCOVERY, **Perlita**. Disponível em: <<http://www.volcanodiscovery.com/pt/glossary/perlite.html>>. Acesso em: 11/12/2014 às 18h.

WALDRON, R. D., Infrared spectra of ferrites. **Phys. Rev.** n. 99, p. 1727-1735, 1955.

YAN C. H.; XU Z. G.; CHENG F. X.; WANG Z. M.; SUN L. D.; LIAO C. S.; JIA J. T., Nanophased CoFe_2O_4 Prepared by Combustion Method. **Solid State Commun**, v. 111, p. 287, 1999.

ZVEZDELINA, Y.; BOGDANA, K.; NEDYALKA, G., Study of the mechanism of nitrophenols sorption on expanded perlite-equilibrium and kinetic modelling. **Maced. J. Chem. Eng.**, v. 31, n. 1, p. 101-104, 2012.