

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS
IMPACTADAS COM PETRÓLEO**

GUSTAVO ESCHER PIRES MENDES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO**

**MACAÉ - RJ
NOVEMBRO - 2022**

[Opcional]

[Opcional]

coloque aqui a dedicação da Tese/Dissertação/Monografia.

Ao ...Agradecimentos

Aos pais...

Aos amigos

Aos membros da banca, professores ...

Aos professores e funcionários do LENEP/CCT/UENF....

Ao CENPES/PETROBRAS pelo fornecimento de material....

- Reconhecer que teve ajuda e apoio é uma característica importante para todo profissional e pesquisador.
- Lembre-se dos amigos, dos professores, dos funcionários, dos colaboradores. Lembre-se de quem emprestou/cedeu material, dados, informações, amostras.
- Lembre-se de quem lhe ajudou nos algoritmos/programas;
- Lembre-se de quem lhe ajudou na preparação e realização de experimentos de laboratório.
- Não economize, seja generoso nos agradecimentos.
- Cada agradecimento deve ser curto e objetivo.
- Troque o genérico "aos amigos" pelo nome completo dos seus amigos e nome completo das pessoas que colaboraram com seu trabalho. Os nomes das pessoas devem ser completos (não ambíguos).

Ao comitê gestor do PRH20-ANP-CTPETRO/LENEP/CCT/UENF, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e ao Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT pelo fornecimento de bolsa de estudos e taxa de bancada por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT.

Ao comitê gestor do PRH20-ANP-PETROBRAS/LENEP/CCT/UENF, e a Universidade Petrobras pelo fornecimento de bolsa de estudos e taxa de bancada por meio do PFRH-PETROBRAS, Programa de Formação de Recursos Humanos da Petrobras.

[Opcional e a escolha do autor(a) Ex:]

"XXXXXXX"

Sumário

Sumário	7
Lista de ilustrações	7
Lista de tabelas	9
Nomenclatura	10
Resumo	13
Abstract	15
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Escopo do Problema	2
1.2 Objetivos	4
1.3 Organização do Documento	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Derramamento de óleo: efeitos no ambiente	6
2.2 Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar	6
2.3 Tipos de derrames de óleo segundo a causalidade	7
2.3.1 Derrames Naturais	7
2.3.2 Derrames Antropogênicos	7
2.3.3 Derrames Intencionais	12
2.4 Métodos de remediação	12
2.5 Nanotecnologia	13
3 METODOLOGIA	24
3.1 AMOSTRAS	24
3.2 PREPARO E MONTAGEM DO EXPERIMENTO DE ABSORÇÃO DO ÓLEO	24
3.3 ANÁLISE DOS ÓLEOS	24
REFERÊNCIAS	26
Índice	30

Listas de ilustrações

Figura 1 – Tendência global de derramamento de óleo	3
Figura 2 – Relação dos processos naturais atuantes em um derrame de petróleo no mar. A grossura da linha indica a relação da magnitude dos processos entre si. Adaptado de SHOLZ et al., 1999.	7
Figura 3 – Diagrama esquemático mostrando o caminho percorrido pelo óleo e o gás liberado no oceano por exsudação. Inspirado em ilustração por Jack Cook, Woods Hole Oceanographic Institution, http://www.whoi.edu/oil/natural-oil-seeps . Traduzido e adaptado de (BOURGAULT <i>et al.</i> , 2017).	8
Figura 4 – Gráfico: perda de contenção de fluidos de utilização específica na indústria E&P em m ³ , no período de 2012 a 2022. Adaptado do Painel Dinâmico de Incidentes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).	9
Figura 5 – Gráfico: proporção de origem dos incidentes de perdas de contenção de óleo e gás em ambiente terrestre e em alto mar de 2012 a 2022. Adaptado do Painel Dinâmico de Incidentes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).	10
Figura 6 – Gráfico: proporção de risco associado dos incidentes de perdas de contenção de óleo e gás em ambiente terrestre e em alto mar de 2012 a 2022. Classificação de Risco: Leve: derrame menor de óleo (0-1 m ³); Moderado: derrame significante de óleo (1-10 m ³); Grave: Derrame maior de óleo (>10m ³). Adaptado do Painel Dinâmico de Incidentes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).	11
Figura 7 – (a) Óleo colorido na superfície da água em uma placa de Petri. (b,c) Remoção subsequente do óleo pela amostra da espuma de poliuretano funcionalizadas com nanopartículas de óxido de ferro acionada magneticamente. (d) Superfície da água limpa após o processo. Adaptado de (CALCAGNILE <i>et al.</i> , 2012).	15
Figura 8 – Evolução com o tempo da emulsão de dodecano e água após a adição de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro com casca copolímero. Adaptado de (YOON <i>et al.</i> , 2012).	15

Figura 9 – (a) Frasco contendo água contaminada com petróleo bruto. (b) Frasco após sorção de óleo por nanomaterial híbrido que compreende nanopartículas magnéticas inorgânicas e camadas de polímeros anfifílicos. (c) Comparação da vista superior de nanopartículas carregadas de petróleo bruto capturado contra a parede do frasco por um ímã externo (topo) e água contaminada com petróleo bruto (parte inferior). Adaptado de (PAVÍA-SANDERS <i>et al.</i> , 2013).	16
Figura 10 – (a) Emulsão de óleo em água. (b) Mistura nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas de magnetita com a emulsão óleo-água. (b) Remoção dos nanotubos juntamente com óleo retido por um ímã na lateral do frasco. Adaptado de (WANG <i>et al.</i> , 2013).	17
Figura 11 – Formação estável de emulsão de óleo em água usando nanopartículas de óxido de ferro revestidas com dupla camada funcionalizadas com estearoil lactilato de sódio. Adaptado de (VENG SARKAR; ROBERTS, 2014).	17
Figura 12 – Retenção do óleo em função do tempo usando nanocompósito adsorvente magnético. Adaptado de (RAJ; JOY, 2015).	18
Figura 13 – Separação do nanomaterial por extração com etanol. Adaptado de (KUMAR <i>et al.</i> , 2015).	19
Figura 14 – Demonstração da capacidade de magnetizar dos pellets magnetizados para a remoção de óleo. Fonte: (GHOBASHY; ELHADY, 2017).	20
Figura 15 – Capacidade de absorção de aerogel magnetizado para diferentes misturas de óleo e água. Adaptado de (XU <i>et al.</i> , 2017).	21
Figura 16 – Recuperação do óleo cru da superfície da água utilizando nanocompósitos Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ . Fonte: (KAMGAR <i>et al.</i> , 2018).	21
Figura 17 – Eficiência da recuperação de óleo por ciclo para MAE-MNMs e OBE-MNMs. Adaptado de (ABDULLAH <i>et al.</i> , 2019).	22
Figura 18 – O sistema de arrasto magnético construído por bomba de seringa com velocidade de arrasto constante do ímã Adaptado de (KIM <i>et al.</i> , 2021).	22
Figura 19 – Análise SWOT dos trabalhos apresentado da literatura sobre o uso de nanopartículas para remoção do óleo.	23

Lista de tabelas

Nomenclatura

A nomenclatura está dividida em: alfabeto latino, alfabeto grego, sub-índices, super-índices, símbolos e acrônimos, sendo apresentada em ordem alfabética.

Alfabeto Latino

A	Área [m^2]
B^r	Reflexão do conjunto B
$C(\mathbf{u})$	Função autocorrelação
dl	Variação elementar do comprimento [m]
E_x^i	Bola centrada em um ponto x
f	Determinada fase de um escoamento
F	Força [$Kg \times m/s^2$]
g	Aceleração da gravidade [m/s^2]
I	Imagen binária
k	Permeabilidade [mD]
l	Comprimento [m]
M	Meio poroso

Alfabeto Grego

β	Compressibilidade [l/Pa]
γ_a	Peso específico da água [$kg/m^2 \times s^2$]
ε	Comprimento [m]
$\zeta(\mathbf{u})$	Função conectividade
θ	Ângulo
τ	Tensão cisalhante [N/m^2]
μ	Viscosidade [$N.s/m^2$]
ν	Viscosidade cinemática [m^2/s]
ρ	Massa específica [Kg/m^3]
σ	Tensão interfacial [Kg/m]
ϕ	Porosidade [m^3/m^3]

Sub-índices

ef	Efetivo
eq	Equivalente
i	Índice
nw	Não molhante
p	Poroso
rf	Relativa a fase f
S	Matriz sólida
T	Total
x	Posição
w	Molhante

Super-índices

c	Complemento
i	Índice
nw	Não molhante
r	Reflexão

Símbolos

\oplus	Operador de dilatação
\ominus	Operador de erosão
\circ	Operador de abertura
\bullet	Operador de fechamento
$\langle \rangle$	Média geométrica
∇	Gradiente

Acrônimos

<i>ASCII</i>	<i>American Standard Code for Information Interchange</i> (Código Padrão Americano para o Intercâmbio de Informações)
<i>C++</i>	Linguagem de programação com recursos para orientação a objetos
<i>GCS</i>	Grafo de Conexão Serial
<i>GMRES</i>	Solver que utiliza o método do Resíduo Mínimo Generalizado
<i>IDF</i>	Imagen de Distância ao Fundo
<i>lib_Idsc</i>	Biblioteca computacional para análise de imagens de meios porosos
<i>LVP</i>	Laboratório Virtual de Petrofísica (<i>Software</i>)
<i>SDK</i>	<i>Software Development Kit</i> (Kit para Desenvolvimento de <i>softwares</i>)

Resumo

Titulo do Trabalho... Titulo do Trabalho... Titulo do Trabalho...

Resumo

- O resumo deve ser feito no início do trabalho, na etapa de especificação do trabalho (ajuda a esclarecer as ideias). Mas a versão final do resumo deve ser uma de suas últimas preocupações.
 - A versão final deve ser feita depois das correções sugeridas pela banca.
 - O resumo deve ser completo, simples e direto, pois é um elemento externo a Tese/Dissertação/Monografia, disponibilizado em bibliotecas eletrônicas.
 - Deve ter aproximadamente 200-500 palavras.
 - Um bom resumo tem a mesma ordem do documento final:
 - Colocação do problema, objetivos e metodologia, seguido de desenvolvimento, simulações/experimentos, resultados, análises e conclusões.

- Evite colocar citações no resumo; se o fizer, incluir a referência completa. Veja o exemplo a seguir:

Embora obtendo resultados muito expressivos, métodos de predição da permeabilidade intrínseca baseados no campo local de velocidades, como em Santos *et al.*(2001) (Santos, L.O.E; Philippi, P.C; Damiani, M.C; Fernandes, C.P; 2001, *Using three-dimensional reconstructed microstructures for predicting intrinsic permeability of reservoir- rocks based on a boolean lattice gas method*, Submitted to Journal of Petroleum Science and Engineering), são computacionalmente caros e não se espera que sejam usados na rotina diária da engenharia de petróleo.

- Segundo (??), "A NBR 6028 (1990) esclarece que um resumo deve passar informações suficientes sobre todo o conteúdo do texto, possibilitando ao leitor a decisão de ler em sua totalidade. É solicitado que o resumo contenha objetivo, método, resultados e as conclusões do trabalho. ... O resumo deve ser escrito em parágrafo único, numa seqüência corrente de frases lógicas sem nenhuma enumeração de tópicos. A norma 6028 (1990) explicita também que a primeira frase deve explicar o tema do artigo, dando-se preferência ao uso da terceira pessoa do singular e do verbo na voz ativa. Embora o artigo possa ter sido escrito por vários autores, a primeira pessoa do plural (nós) não deve ser utilizado. Deve-se, ainda, evitar o uso de frases negativas, símbolos, equações, tabelas, quadros etc no resumo ".

Palavras chave: [até 5 palavras chaves].

Abstract

Titulo do Trabalho em ingles... Titulo do Trabalho em ingles... Titulo do Trabalho em ingles...

Abstract

[coloque aqui o resumo em inglês].

Keywords: [até 5 palavras chaves em inglês].

1 Introdução

O derrame de óleo no meio ambiente, e especialmente ambiente no ambiente marinho, vem causando uma crise de danos ecológicos graves. (CHU; PAN, 2012). Os derrames de óleo são comuns em ambiente marinho, e muitos derrames considerados pequenos não são efetivamente reportados. Dentre as fontes causais de derrames estão inclusas descargas de óleo cru por navios-tanques, plataformas de produção, sondas de perfuração e poços de petróleo; descargas de derivados de petróleo (tais como gasolina e óleo diesel) e seus subprodutos de exploração (como água produzida e lama de perfuração de base oleosa).

Os derrames de óleo podem ocorrer por muitas razões durante os processos de exploração, refino e transporte, tais como sobrepressãoização de vasos, falha mecânica, corrosão de linhas de tubos, colisões de embarcações, entre outros fatores que podem levar a falhas na estanqueidade do sistema fechado. (LEE *et al.*, 2016).

No ambiente marinho o óleo pode entrar em contato com a água de forma natural, antropogênica ou intencional. No derrame natural de óleo o principal exemplo é a exsudação do petróleo devido às falhas em rochas selantes (ou capeadoras) dos reservatórios, as quais associadas a falhas estruturais, fornecem caminhos de fluxo até a superfície do assoalho marinho. Acidentes em navios-tanques responsáveis pelo transporte do petróleo até a costa, oleodutos, instalações costeiras e em plataformas em alto mar são as principais fontes antropogênicas. (STOUT; WANG, 2007). Por outra perspectiva, as descargas intencionais que somam despejo de efluentes como esgoto e outras misturas oleosas podem ocorrer devido a lavagem de porões de carga ou ainda pelo descarte de águas produzidas por plataformas em alto mar. (STOUT; WANG, 2007).

O estudo de derrames de óleo, de forma geral e em águas offshore, tem ganhado maior significância desde o grande acidente da Deepwater Horizon, no Golfo do México em 2010, bem como o vazamento em grande escala que assolou a costa brasileira, mapeado por mais de 3000 km de litoral e atingindo mais de 980 praias apenas quatro meses após a primeira observação.(SOARES *et al.*, 2020). Outros acidentes de derrames de óleos marinhos pelo mundo são uma das maiores fontes de poluição, causando gigantescos danos ambientais e destruição econômica.

	Ano	Local	Volume derramado (ton)	
1	1979	Índias Ocidentais	287	
2	1991	Angola	260	
3	1983	Africa do Sul	252	
4	1978	França	223	
5	1991	Itália	144	
6	1988	Canadá	132	
7	1967	Reino Unido	119	
8	1972	Golfo de Omã	115	
9	2018	China	113	
10	1980	Grécia	100	
11	1976	Espanha	100	
12	1977	Havaí	95	
13	1979	Turquia	94	
14	1975	Portugal	88	
15	1993	Reino Unido	85	
16	1992	Espanha	74	
17	1996	Reino Unido	72000	
18	1989	Marrocos	70	
19	1985	Irã	70	
20	1992	Moçambique	67	

Tabela 1 – Resumo dos 20 maiores derramamentos que ocorreram desde 1979

1.1 Escopo do Problema

A International Tanker Owners Pollution Federation, ITOPF (2021), fez um levantamento histórico de derramamento ao logo do mundo desde 1970 até 2021.

De acordo com esse relatório, houve uma diminuição de 95% no número de acidentes desde a década de 70. Apesar dessa queda, os vazamentos de óleo continuam acontecendo e a quantidade em contato com a água é preocupante. Só em 2019, mais de 1000 toneladas de óleo foram computadas, sendo um vazamento em larga escala (>700 toneladas) e dois em média escala (7-700 toneladas)(Figura 1) (ITOPF, 2021).

Diversas técnicas podem ser utilizadas no controle de acidentes, como uso de barreiras físicas de contenção da fase contínua do óleo, uso de skimmers na separação do óleo contido na superfície do líquido e dispersantes, que são exemplos comuns juntamente com a queima in-situ. (SARBATLY *et al.*, 2016) define a queima in situ como o método mais econômico, no entanto, durante o processo pode ocorrer a dispersão do óleo dependendo do comportamento dos ventos e a alta emissão de gases estufa como CO₂. No entanto, devido a crescente preocupação da indústria e seus agentes reguladores na busca da utilização de práticas mais sustentáveis e econômicas e com menores danos colaterais de cunho ambiental, outras técnicas como a biorremediação, bioestimulação e a utilização de materiais absorventes hidrofóbicos podem ser aplicadas em conjunto com as demais técnicas existentes a fim de aumentar a eficiência na mitigação dos derrames em alto mar. O uso de materiais absorventes é considerado um dos métodos mais eficazes, pois possui baixo custo operacional de implementação, alta disponibilidade dos materiais utilizados, propriedades de hidrofobicidade, absorção e de retenção de óleo, entre outros. (SARBATLY *et al.*, 2016). (CHU; PAN, 2012)

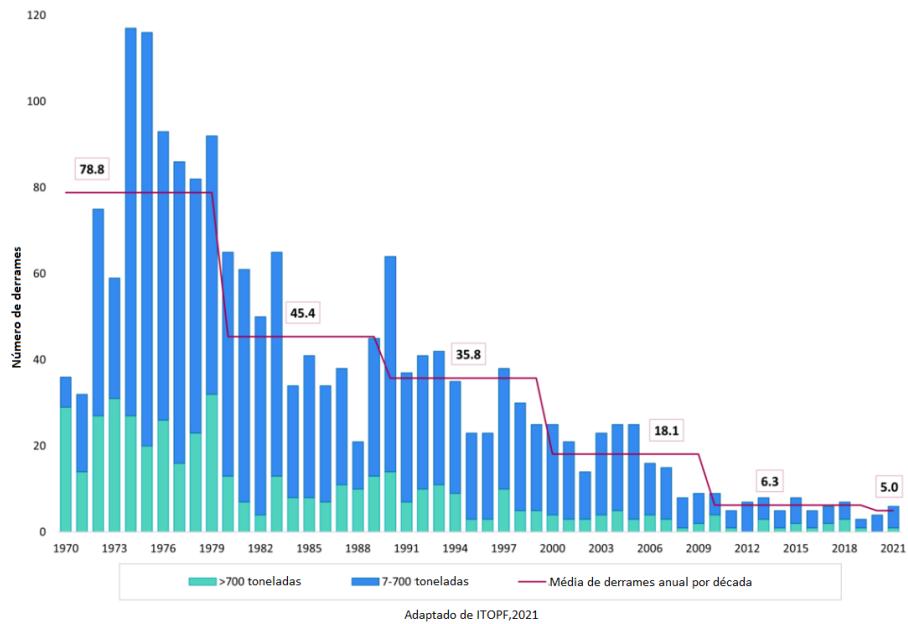


Figura 1 – Tendência global de derramamento de óleo

comentam que o principal desafio de utilizar absorvente é aumentar a absorção de óleo e a repelência à água para fins de aplicação prática.

Sendo assim cada vez mais áreas de pesquisa têm surgido para estudar maneiras de combater as consequências de um derramamento. Uma destas é o estudo de materiais absorventes de nanoscalas, com materiais nanoparticulados com dimensões entre 1 e 100 nanômetros (nm), com propriedades hidrofóbicas e absorventes ao óleo, buscando reduzir o tempo de resposta ao espalhamento do óleo e o tamanho da área afetada. Estudos recentes, mostraram que as nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs – superparamagnetic iron oxide nanoparticles) tem apresentado ótimos resultados na remoção do óleo da água devido, principalmente, ao tamanho da partícula, natureza estável, propriedades super-paramagnéticas e a rápida resposta ao campo magnético, além de sua boa dispersão em óleos (DEBS *et al.*, 2019). Nesse paradigma de resolução do problema, o desenvolvimento de materiais que buscam absorver o óleo disperso em água tem sua importância elevada.

Segundo Alabresm *et al.*, 2018, o uso de nanopartículas (NP's) de material ferromagnético revestidas com polímeros absorventes, que viabiliza o manuseio da fase absorvida por meio de ímãs e indutores magnéticos, tem potencial para aumentar a eficiência do processo de retirada da fase dispersa de óleo em porcentagens altas de 80% a 100% de recuperação de compostos orgânicos voláteis (VOC's) em um curto período de uma hora, e de mais de 50% (com $p < 0,05$) da recuperação de compostos orgânicos semi-voláteis em períodos de até 48 horas (ALABRESM *et al.*, 2018). No entanto, se torna interessante o levantamento da eficiência e interação no uso

dessas técnicas, quando aplicadas em água em condições de salinidade semelhantes ao ambiente marinho, efeito pouco estudado até o momento, sendo a maioria dos experimentos conduzida em água destilada. Outro ponto de interesse é o efeito sobre contaminantes de alta complexidade como o petróleo, sendo os experimentos realizados prioritariamente com óleos lubrificantes, óleos minerais e outras misturas oleosas homogêneas, as quais não possuem a ampla gama de componentes que seria encontrada em um derramamento de petróleo bruto.

A nanotecnologia está se provando como uma ferramenta valiosa na limpeza de derrames de óleo ou vazamentos em água, utilizando nanomateriais magnéticos tais como nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas funcionalizadas (SPION's) (SINGH *et al.*, 2020).

Nesse contexto, esse trabalho se direciona à utilização das SPIONs em simulações de derrame de óleo visando a remediação de áreas contaminadas por petróleo, levando em conta parâmetros como a fração de óleo recuperada, a natureza do óleo derramado e a salinidade da água que será utilizada na simulação.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é realizar o estudo da eficiência de absorção do petróleo bruto por material vegetal tratado com diferentes tipos de SPION's em água salgada para diferentes técnicas de tratamento do material vegetal com o material absorvente e analisando a possibilidade de reutilização em posteriores operações de remediação de derrames de óleo no mar.

- São objetivos específicos:
 - Analisar a eficiência de absorção de diferentes SPION's ao petróleo em ambiente salino;
 - Determinar um tratamento que proporcione maior absorção de óleo para o material vegetal precursor com as SPION's;
 - Avaliar possível utilização do tratamento em derrames de petróleo.

1.3 Organização do Documento

Apresenta-se nesta seção a organização do documento.

No Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, apresenta-se uma revisão bibliográfica detalhada dos trabalhos, técnicos e científicos, que estão diretamente relacionados ao presente trabalho.

No Capítulo 3, “Metodologia”, apresenta-se a metodologia científica a ser utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Inclui-se informações sobre motivação, área da pesquisa, instrumentos (materiais, equipamentos, softwares) utilizados, dados e formas de análise e interpretação.

No Capítulo 4, “Resultados e Discussões”, apresenta-se os resultados obtidos e análises desenvolvidas relativas aos dados experimentais dos SPION’s utilizados.

No Capítulo 5, “Conclusões”, apresenta-se neste capítulo as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Apresenta-se a seguir as “Referências Bibliográficas”.

Apresenta-se a seguir os “Anexos” do presente trabalho, com dados experimentais relativos aos SPION’s utilizados.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica, com os principais conceitos e definições pertinentes ao entendimento do trabalho realizado. Vale ressaltar que existem poucos trabalhos na literatura relacionados à utilização das SPIONs para remoção do óleo em água.

2.1 Derramamento de óleo: efeitos no ambiente

A atividade petrolífera, ao longo de sua cadeia produtiva, é uma das atividades industriais que oferece risco para o meio ambiente devido às possíveis contaminações dos meios terrestre, aquático e atmosférico por vários compostos orgânicos presentes no óleo. As áreas contaminadas apresentam características tóxicas e fitotóxicas que podem causar problemas a saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e sérios danos à biodiversidade dos mangues, corais e recifes. Além disso, o derramamento de óleo sobre corpos d'água compromete a luminosidade através da água e a transferência de gás entre a água e o ar, causando impactos graves na vida aquática (DEBS *et al.*, 2019). Os derramamentos de óleo mais comuns em água são os produtos de petróleo, como diesel, gasolina, querosene, gasolina, óleo combustível, solventes, entre outros, mas também é comum os casos de derrame de petróleo bruto, normalmente ocasionados por acidentes de grandes proporções. (PENA *et al.*, 2020), (SINGH *et al.*, 2020).

2.2 Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar

A composição do óleo, ao entrar em contato com água, pode sofrer alterações por processos de intemperismos, como, por exemplo, evaporação, adsorção, dispersão, dissolução, biodegradação, entre outros (REYES *et al.*, 2014). O tempo e a intensidade de cada processo podem diferir e depender principalmente das condições físicas e características geoquímicas do óleo derramado. Na Figura 2 é apresentado alguns desses processos listados com o período em que ocorrem e tempo correspondente de atuação sobre o derrame (SHOLZ D. K.; KUCKLICK, 1999).

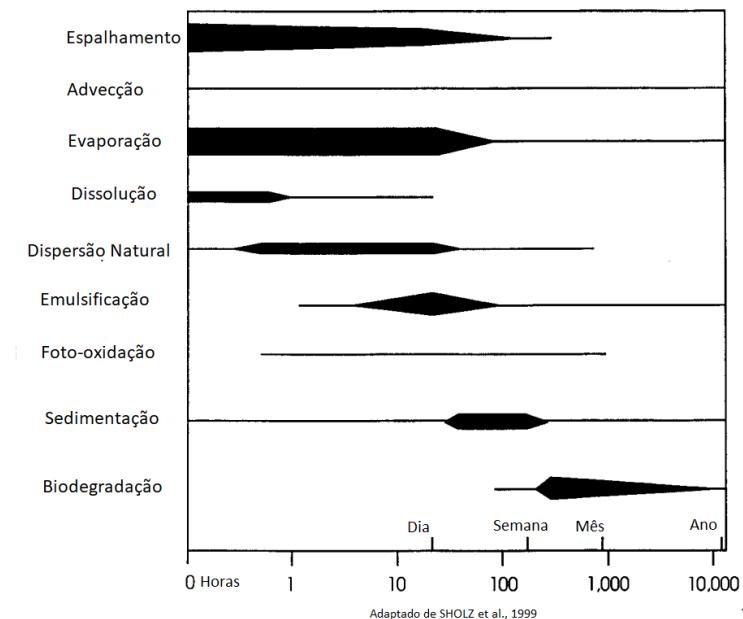


Figura 2 – Relação dos processos naturais atuantes em um derrame de petróleo no mar. A grossura da linha indica a relação da magnitude dos processos entre si. Adaptado de SHOLZ et al., 1999.

2.3 Tipos de derrames de óleo segundo a causalidade

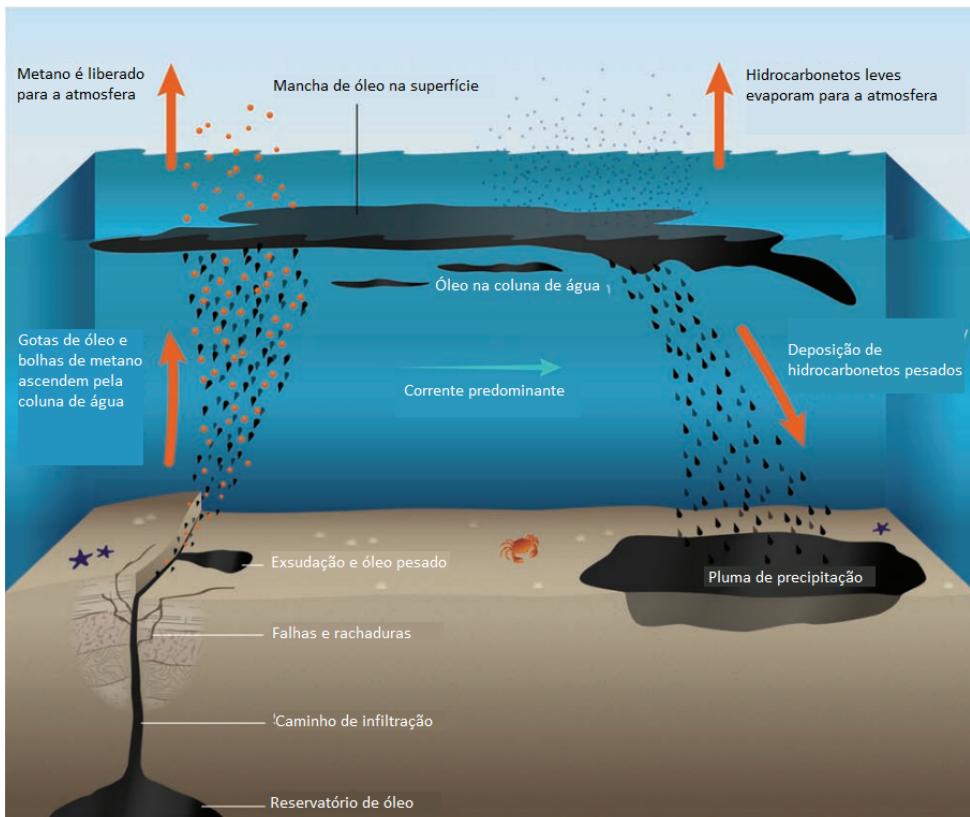
Os derrames de óleo podem levar o mesmo ao contato com a água de variadas maneiras, as quais podem ser classificadas em naturais, antropogênicas e intencionais.

2.3.1 Derrames Naturais

No derrame natural de óleo o principal exemplo é a exsudação do petróleo e gás devido às falhas em rochas selantes (ou capeadoras) dos reservatórios, as quais associadas a falhas estruturais, fornecem caminhos de fluxo até a superfície do assoalho marinho. O termo “infiltração de óleo” é comumente utilizado para designar a liberação natural de petróleo bruto e óleo de alcatrão no assoalho marinho. Estima-se que 47% do óleo adentrando o ambiente marinho tem como origem infiltrações naturais, enquanto que 53% resulta de vazamentos e derrames durante os processos da cadeia produtiva de E&P. (KVENVOLDEN; COOPER, 2003). Na figura 3 podemos observar um esquemático dos processos de exsudação e o caminho percorrido pelos hidrocarbonetos.

2.3.2 Derrames Antropogênicos

Acidentes em navios-tanques responsáveis pelo transporte do petróleo até a costa, oleodutos, instalações costeiras e em plataformas em alto mar são as principais fontes antropogênicas. (STOUT; WANG, 2007). Outros tipos de fluidos nocivos ao



Adaptado de Bourgault et al., 2017

Figura 3 – Diagrama esquemático mostrando o caminho percorrido pelo óleo e o gás liberado no oceano por exsudação. Inspirado em ilustração por Jack Cook, Woods Hole Oceanographic Institution, <http://www.whoi.edu/oil/natural-oil-seeps>. Traduzido e adaptado de (BOURGAULT *et al.*, 2017).

ambiente, juntamente a água oleosa e fluidos de perfuração utilizados pela indústria de E&P são derramados todos os anos em quantidade considerável, sendo ocasionado por incidentes de perda de estanqueidade nas unidades de produção e sondas de perfuração.

Em um levantamento feito utilizando dados dos Painéis Dinâmicos de Incidentes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo e gás natural e de biocombustíveis no Brasil, foi possível analisar as notificações de incidentes envolvendo a perda de contenção de fluidos utilizados na indústria E&P derramados no período de 2012 a 2022, bem como as instalações origem e o risco associado. Os dados estão expostos nas figuras 4, 5 e 6 a seguir. As informações dos operadores foram omitidas a fim de preservar dados sigilosos.

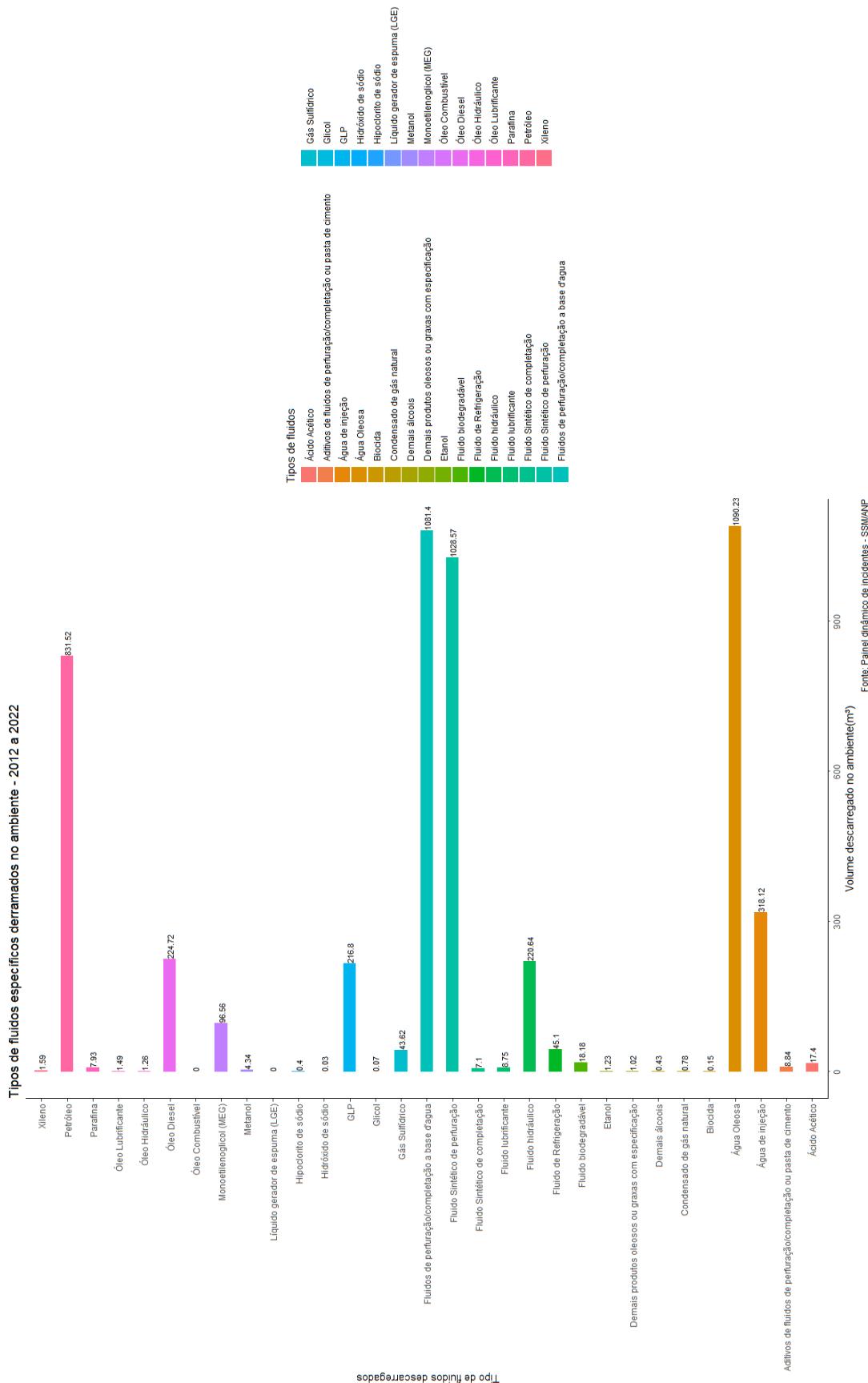


Figura 4 – Gráfico: perda de contenção de fluidos de utilização específica na indústria E&P em m³, no período de 2012 a 2022. Adaptado do Painel Dinâmico de Incidentes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

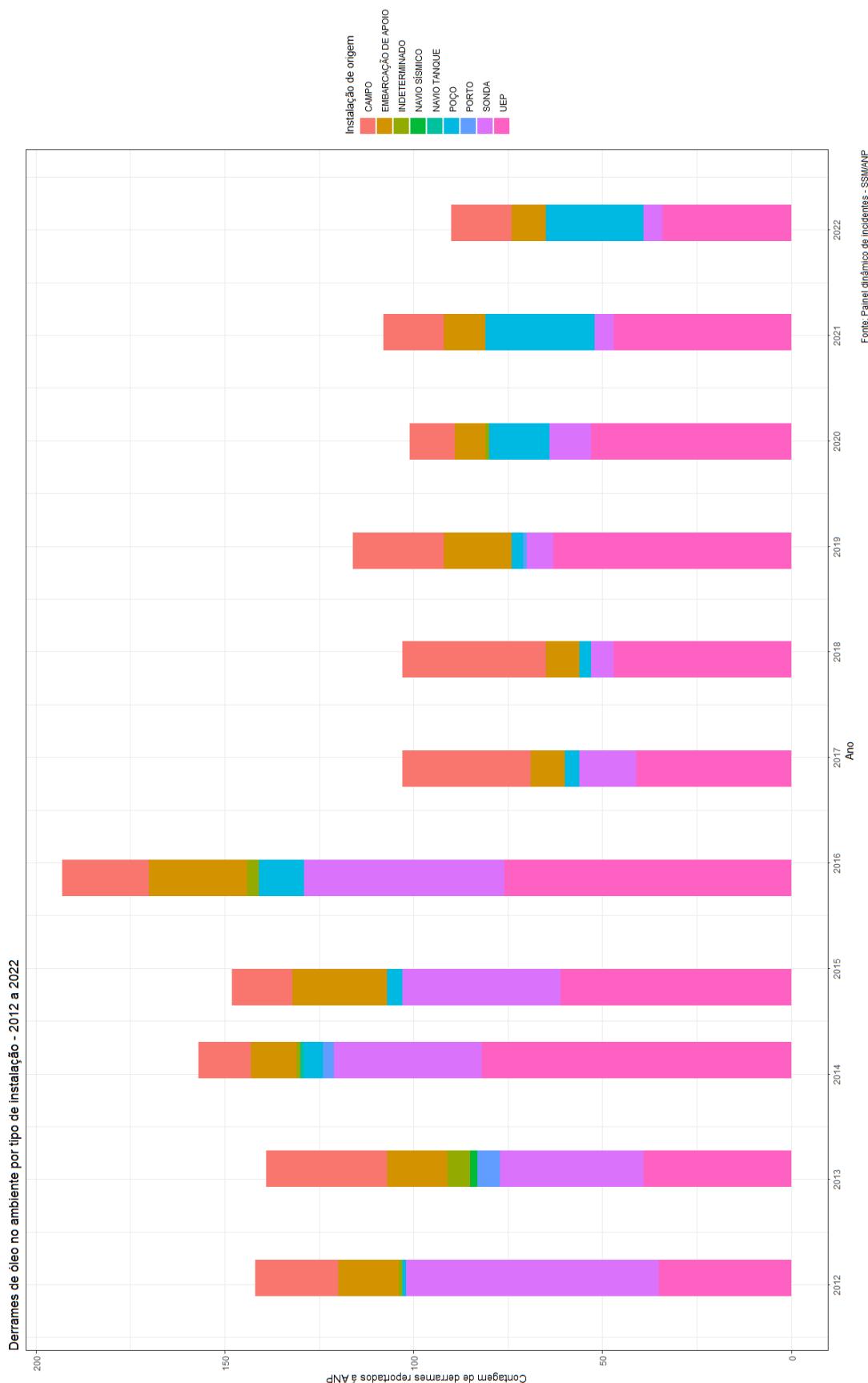


Figura 5 – Gráfico: proporção de origem dos incidentes de perdas de contenção de óleo e gás em ambiente terrestre e em alto mar de 2012 a 2022. Adaptado do Painel Dinâmico de Incidentes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

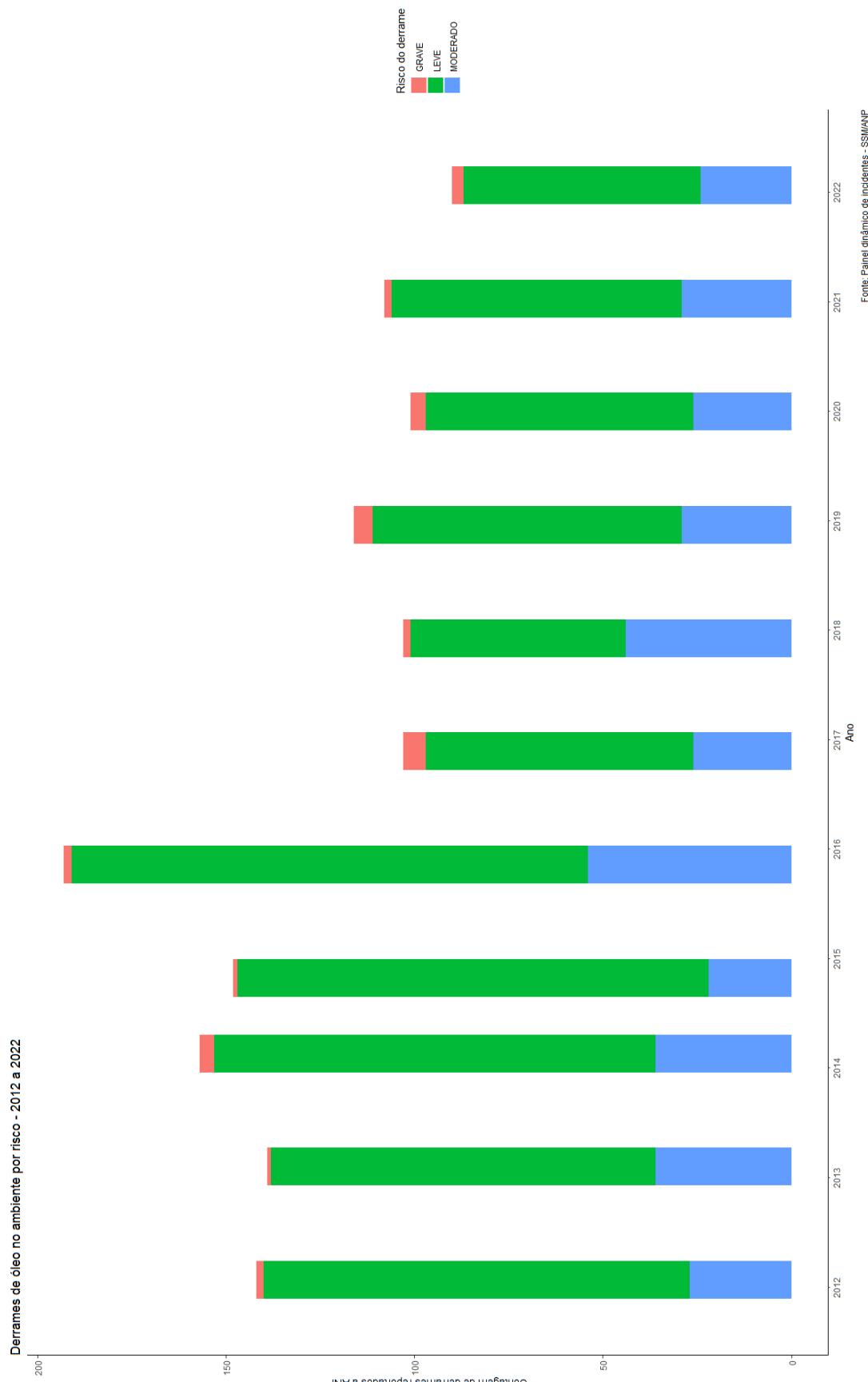


Figura 6 – Gráfico: proporção de risco associado dos incidentes de perdas de contenção de óleo e gás em ambiente terrestre e em alto mar de 2012 a 2022. Classificação de Risco: Leve: derrame menor de óleo ($0-1 \text{ m}^3$); Moderado: derrame significante de óleo ($1-10 \text{ m}^3$); Grave: Derrame maior de óleo ($>10\text{m}^3$). Adaptado do Painel Dinâmico de Incidentes da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2.3.3 Derrames Intencionais

Por outra perspectiva, as descargas intencionais que somam despejo de efluentes como esgoto e outras misturas oleosas podem ocorrer devido a lavagem de porões de carga ou ainda pelo descarte de águas produzidas por plataformas em alto mar. (STOUT; WANG, 2007).

Em países com pouca regulação existe uma subnotificação desse tipo de incidente, ou até mesmo a omissão intencional, causando danos substanciais ao ambiente marinho, sua flora, flora e biomas costeiros.

2.4 Métodos de remediação

Diversas áreas de conhecimento têm desenvolvido meios de remediar o óleo em contato com o solo e com a água para minimizar ou até mesmo eliminar por completo os impactos ocasionados pelo derramamento de óleo. Tradicionalmente, a remediação ocorre através de remoção manual, barreiras, skimmers, queima in situ, remoção mecânica, materiais absorventes, dispersantes químicos, e biorremediação (CHU; PAN, 2012; SINGH *et al.*, 2020).

Em costões rochosos o método mais utilizado é a remoção manual. Esse método é indicado para locais restritos como fendas, poças e marés e conjunções de rochas, bem como áreas mais extensas como praias (CETESB, 2020).

Já as barreiras são utilizadas para concentrar, bloquear e/ou direcionar o óleo para áreas menos vulneráveis ou mais favoráveis ao recolhimento do óleo. Existem variados tipos de barreiras com materiais e funcionalidades aumentadas como barreiras absorventes, antifogo, entre outras, escolhidas de acordo com o cenário do derrame, tipo de óleo, condições de mar, etc. A rápida mobilização para lançamento de barreiras é essencial para evitar o escalonamento das áreas atingidas pelo óleo.

Os skimmers são dispositivos para sucção que flutuam e retiram o óleo da superfície da água. Tanto as barreiras como os skimmers são métodos associados à dispositivos de armazenamento temporário (MIRANDA L. S.; ANJOS, 2020).

Queima in situ consiste na queima controlada do óleo no local onde ocorreu o vazamento, a partir de substratos combustíveis. Segundo Sarbatly, Krishnaiah e Kamin (2016), esse é o método mais econômico, porém, durante o processo, pode haver dispersão do óleo dependendo da direção do vento e alta emissões de CO₂. Adicionalmente, existem alguns fatores limitantes para o uso desse método, tais como: fontes de ignição, segurança da operação e a composição de alguns resíduos que podem afundar em razão da densidade (MIRANDA L. S.; ANJOS, 2020).

A remoção mecânica é comumente utilizada para recolher o óleo na zona entre

marés com auxílios de veículos e máquinas. Esse método pode causar graves danos à comunidade biológica que é removida com a areia. Além disso, o uso de máquina provoca alterações no equilíbrio dinâmico, promove processos erosivo e o peso das máquinas favorece a compactação do substrato (MIRANDA L. S.; ANJOS, 2020).

O uso de materiais absorventes é considerado um dos métodos mais eficazes devido ao seu baixo custo operacional, alta disponibilidade do material, propriedades de hidrofobicidade, alta capacidade e taxa de absorção e retenção de óleo (CHU; PAN, 2012; SARBATLY *et al.*, 2016). No entanto, Chu e Pan (2012) comentam que, um dos 14 maiores desafios desse método é aumentar a absorção de óleo e a repelência à água para fins de aplicação prática.

Os dispersantes químicos são produtos que aceleram o processo de dispersão natural quando pulverizados nas manchas de óleo na água. Eles reduzem a tensão superficial da mistura oleosa, contribuindo para a dispersão do óleo em gotículas que ficam em suspensão no meio aquoso. Além disso, o uso de dispersantes reduz a viscosidade do óleo, diminuindo a quantidade de energia necessária para dispersar o óleo na coluna d'água (MIRANDA L. S.; ANJOS, 2020; SHOLZ D. K.; KUCKLICK, 1999).

A biorremediação consiste na adição de substâncias capazes de acelerar o processo de degradação do óleo, podendo ser dividida, basicamente, em dois processos: bioadição - uso de bactérias e outros microrganismos no meio ambiente capazes de degradar o óleo - e bioestimulação - inserção de nutrientes e co-substratos em áreas contaminadas para estimular o crescimento de populações autóctones de organismos (LOPES JOÃO CARLOS CARVALHO MILANELLI, 2007; MIRANDA L. S.; ANJOS, 2020).

Ressalta-se, no entanto, que os métodos de contenção e remoção apresentados até aqui, na maioria das vezes, alcançam somente 20% da quantidade vazada (LOPES JOÃO CARLOS CARVALHO MILANELLI, 2007). Singh *et al.* (2020), ao tratar desse tema, diz que esses métodos não separam completamente o óleo da água. Verifica-se, assim, a necessidade de implementar procedimentos alternativos ou complementares, como é o caso dos métodos que empregam a nanotecnologia.

2.5 Nanotecnologia

A nanotecnologia vem, cada vez mais, sendo utilizada em diversas áreas da ciência que lida com a concepção, desenvolvimento e fabricação de materiais em nanoscalas em dimensão de 1-100 nm (SINGH *et al.*, 2020). Em particular, as nanopartículas (NPs) de óxido de ferro com diferentes tamanhos e morfologia têm sido utilizadas em medicina (HERVAULT; THANH, 2014), biomedicina (BRITOS *et al.*, 2019;

GAO *et al.*, 2009), catálise (ROSSI *et al.*, 2014), em armazenamentos magnéticos (REID *et al.*, 2018), entre outras.

Na área de remediação de óleo diversas pesquisas têm sido desenvolvidas devido aos resultados promissores da alta capacidade de remoção de contaminantes da água. Nanomateriais como aerogéis, espumas, esponjas e polímeros revestidos com nanopartículas são alguns exemplos de como essa tecnologia vem sendo estudada para remoção do óleo de água e solos (DEBS *et al.*, 2019).

Debs et al. (2019) também aponta que a associação de nanopartículas magnéticas com outras técnicas já conhecidas tornou-se uma nova e interessante alternativa a ser investigada, uma vez que são econômicas, podem ser facilmente produzidas e apresentam boa biocompatibilidade.

Uma das vantagens dessa tecnologia é que o comportamento superparamagnético permite a movimentação e recuperação do material magnético da solução pela aplicação de um campo magnético gerado por indutores magnéticos (em larga escala) ou ímãs (em escala de laboratório). Em adição, as nanopartículas magnéticas são quimicamente estáveis e naturalmente presentes na natureza o que se leva a acreditar a não serem perigosas, tóxicas e nem cancerígenas.

No estudo realizado por Calcagnile et al. (2012), utilizou-se espumas de poliuretano funcionalizadas com nanopartículas de óxido de ferro e partículas de politetrafluoroetileno para separação de óleo da água. Os autores processaram a espuma com repelente de água e absorvente de óleo, verificando que a funcionalização da superfície da espuma tratada com nanopartículas de óxido de ferro aumenta significativamente a velocidade de absorção do óleo. Os autores testaram o material com uma amostra de óleo mineral e chegaram a absorver vezes o peso inicial da espuma. Além disso, as espumas funcionalizadas também exibem capacidade magnética, facilitando, como pode ser observado na Figura 7.

Yoon et al. (2012) estudaram e caracterizaram nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro com casca de copolímero de ácido acrílico. O material proposto pelos autores foi utilizado em uma emulsão de dodecano e água, sendo constatado uma significante redução na tensão superficial da interface indicando adsorção de nanopartículas e interação entre as moléculas de óleo e água, como apresentado na Figura 8. Os autores concluíram que essa habilidade possui aplicações práticas em áreas de recuperação avançada de petróleo e para remoção de óleo emulsionado em água.

Sanders et al. (2013) abordam a utilização de um nanomaterial híbrido que compreende nanopartículas magnéticas inorgânicas e camadas de polímeros anfifílicos que possuem maior capacidade de sorção de poluentes de hidrocarbonetos. Os autores

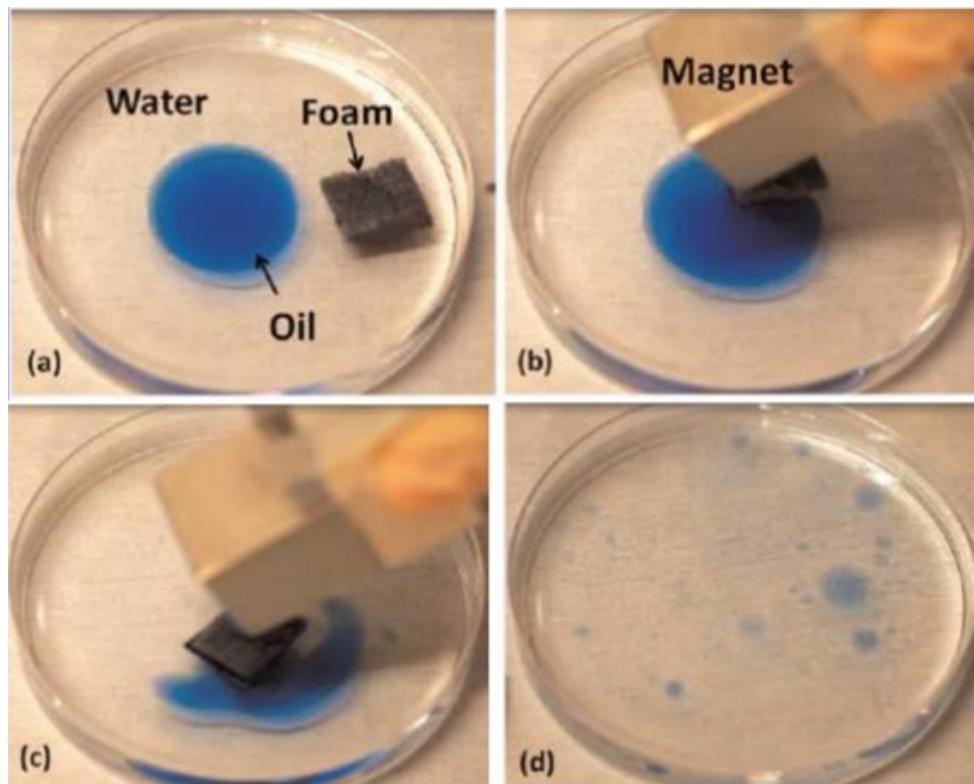


Figura 7 – (a) Óleo colorido na superfície da água em uma placa de Petri. (b,c) Remoção subsequente do óleo pela amostra da espuma de poliuretano funcionalizadas com nanopartículas de óxido de ferro acionada magnéticamente. (d) Superfície da água limpa após o processo. Adaptado de (CALCAGNILE *et al.*, 2012).

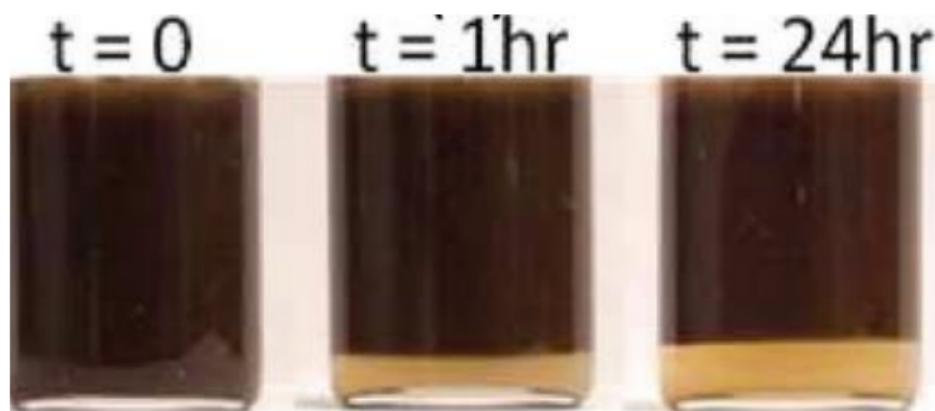


Figura 8 – Evolução com o tempo da emulsão de dodecano e água após a adição de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro com casca copolímero. Adaptado de (YOON *et al.*, 2012).

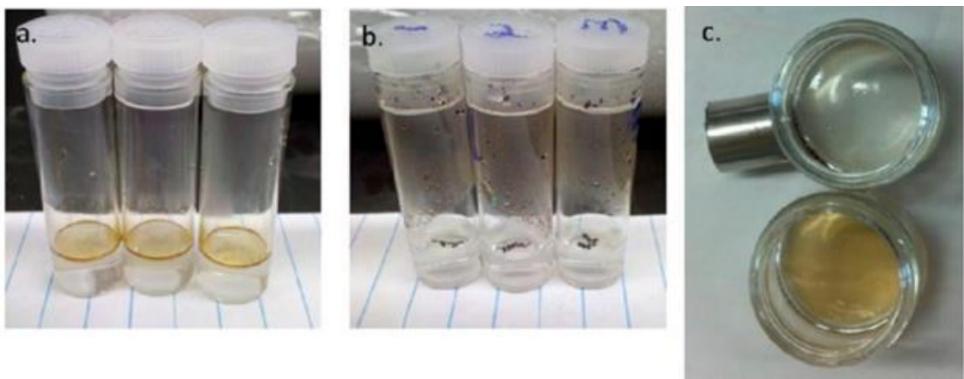


Figura 9 – (a) Frasco contendo água contaminada com petróleo bruto. (b) Frasco após sorção de óleo por nanomaterial híbrido que compreende nanopartículas magnéticas inorgânicas e camadas de polímeros anifílicos. (c) Comparação da vista superior de nanopartículas carregadas de petróleo bruto capturado contra a parede do frasco por um ímã externo (topo) e água contaminada com petróleo bruto (parte inferior). Adaptado de (PAVÍA-SANDERS *et al.*, 2013).

testaram o material com uma amostra de petróleo bruto e verificaram a capacidade eficiente de sorção do óleo, como pode ser observado na Figura 9. O material, quando introduzido em um ambiente aquoso poluído com petróleo bruto, foi capaz de sorver 10 vezes o seu peso inicial peso.

Foi estudado por Wang et al. (2013) nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas de magnetita na separação de óleo em água. O material foi testado em uma emulsão de diesel com água, como ilustra a Figura 10. Os autores relataram que a remoção de óleo é feita por meio de duas etapas, em que os nanotubos são primeiro dispersos na interface óleo-água e, em seguida, as gotículas de óleo são arrastadas para fora da água por um ímã. Após a separação, os nanotubos de carbono podem ser rapidamente recuperados por meio de uma lavagem com etanol, recuperando o óleo separado também.

Vengsarkar et al. (2014) preparou nanopartículas de óxido de ferro que foram funcionalizadas com estearoil lactilato de sódio para verificar a estabilização de emulsões de óleo em água preparadas usando dodecano. As nanopartículas revestidas com dupla camada foram capazes de estabilizar uma emulsão óleo em água, mostrando um potencial de aplicação na remediação e remoção de óleo derramado (Figura 11).

Foi preparado por Raj e Joy (2015) um nanocompósito adsorvente magnético usando carvão ativado à base de casca de coco e nanopartículas de óxido de ferro. Usou-se dois tipos de óleos de motor, um de baixa viscosidade e um de alta viscosidade, verificando em ambos os casos que o material proposto pelos autores apresenta boa capacidade de retenção de óleo, um grama do material é capaz de reter 12,93 g de óleo de baixa viscosidade e 7,65 g de óleo alta viscosidade, como apresentado na

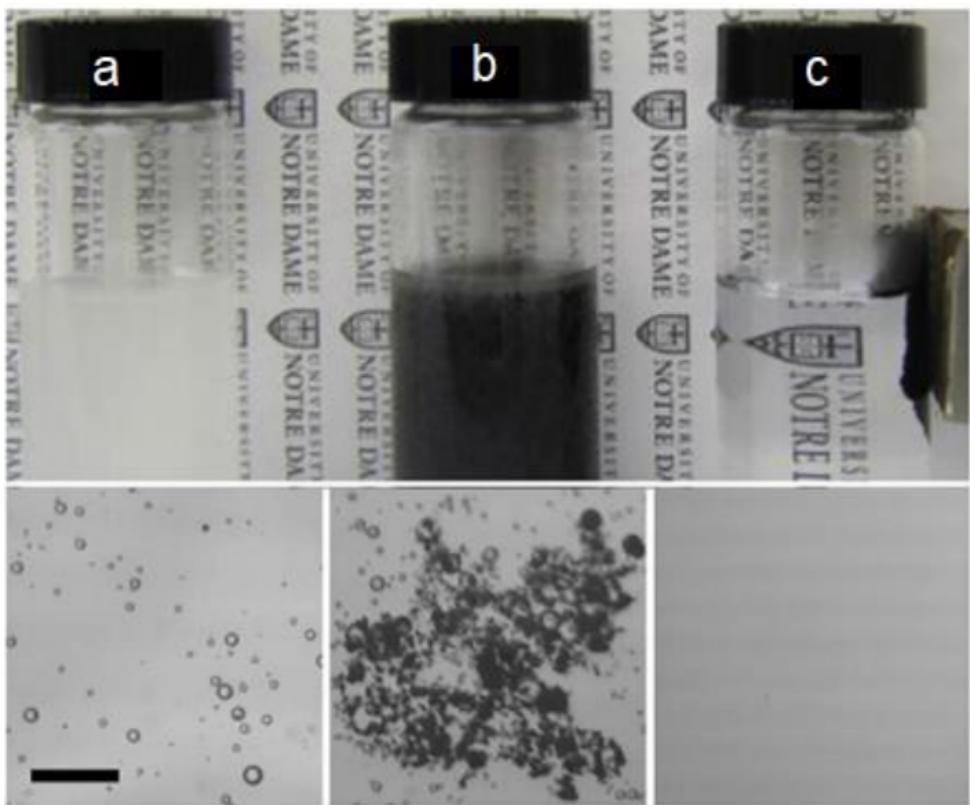


Figura 10 – (a) Emulsão de óleo em água. (b) Mistura nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados com nanopartículas de magnetita com a emulsão óleo-água. (c) Remoção dos nanotubos juntamente com óleo retido por um ímã na lateral do frasco. Adaptado de (WANG *et al.*, 2013).

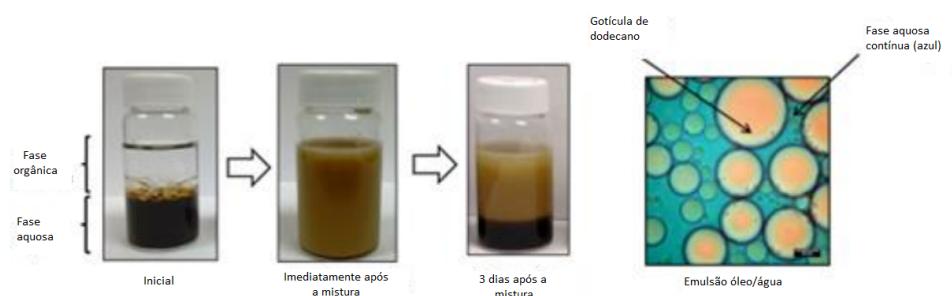


Figura 11 – Formação estável de emulsão de óleo em água usando nanopartículas de óxido de ferro revestidas com dupla camada funcionalizadas com estearoil lactilato de sódio. Adaptado de (VENGSSARKAR; ROBERTS, 2014).

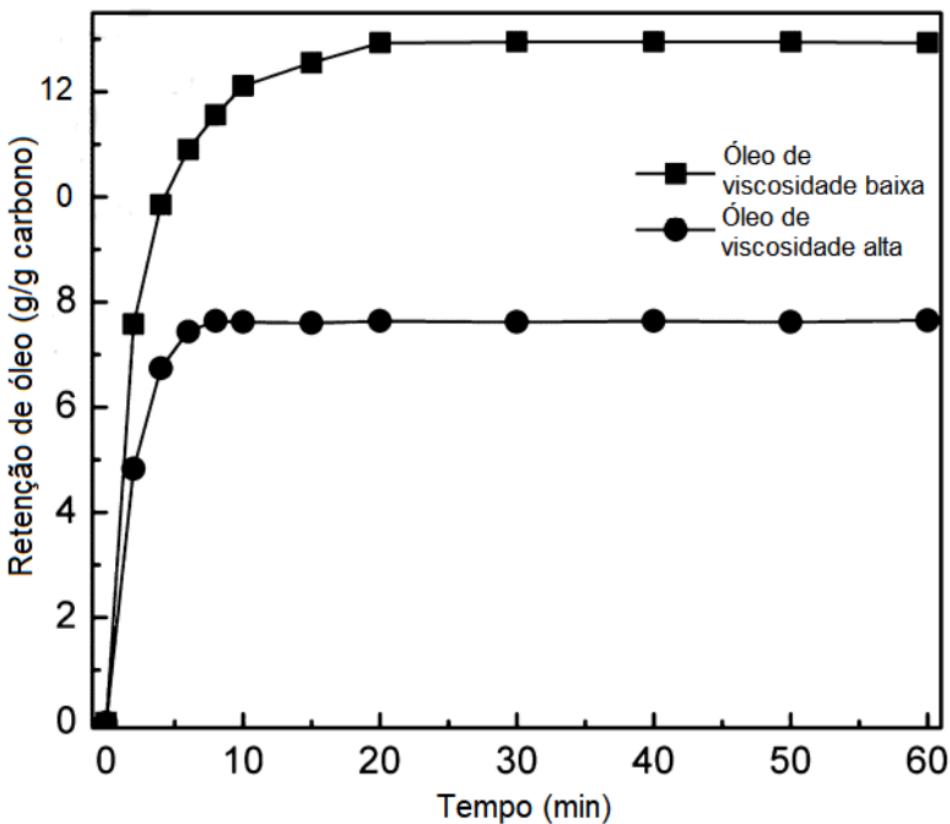


Figura 12 – Retenção do óleo em função do tempo usando nanocompósito adsorvente magnético. Adaptado de (RAJ; JOY, 2015)).

Figura 12. Foi verificado que o material pode ser reutilizado após a recuperação por tratamento térmico ou por extração com solvente.

Nanopartículas superparamagnéticas de Fe₃O₄ e nanocomposites com - cioclodextrina foram sintetizados por Kumar et al. (2015). Os autores verificaram boa performance de remediação usando óleo lubrificante, sendo constatado capacidade de retenção de óleo igual a 7,2 g/g de nanocompósito. O material pode ser reutilizado após a lavagem com etanol, como ilustrado na Figura 13. Foi pontuado que após 5 ciclos, a recuperação de óleo permaneceu estável, caindo de 7,2 g/g para 6,1 g/g.

Jiang et al. (2015) produziram um composto magnético nanofibroso constituído de dois componentes poliméricos diferentes: poliestireno (PS) e polivinilideno (PVD). Quatro tipos de óleo foram usados durante os experimentos: sunflower oriundo da Rio Santo, soybean da Beksul, óleo de motor e óleo diesel. Foi observado uma capacidade de sorção entre 35 a 40 g/g para os quatro tipos de óleo sugerindo um grande potencial para uso em remediação ambiental especificamente na remoção ou separação do óleo da superfície da água.

GAO et al. (2016) abordou a síntese e avaliação de nanocomposites de óxido de ferro (CNT) para separação óleo em água com diferentes cargas de nanopartículas



Figura 13 – Separação do nanomaterial por extração com etanol. Adaptado de (KUMAR *et al.*, 2015).

de óxido de ferro. A capacidade de retenção de óleo foi de 7,7 g/g de nanocompósito para a gasolina.

Ghobashy e Elhady. (2017) investigou o efeito de pellets de polietileno e Fe₃O₄ na separação óleo em água. Conforme mostrado na Figura 14, os pellets magnetizados foram adicionados em uma placa de petri contendo uma mistura de água e resíduos de óleo de motor. É possível observar que logo após a inserção dos pellets na mistura óleo-água, os pellets flutuam na superfície, toca o óleo e o adsorve rapidamente. A remoção do óleo adsorvido pode ser feita através de imã. Foi observado uma remoção de 98% do óleo após 130 segundos.

Foi preparado por Abdullah *et al.* (2016) nanopartículas hidrofóbicas magnéticas monodispersas para coleta de óleo na superfície da água. Petróleo pesado árabe produzido no campo petrolífero na Arábia Saudita e água do mar coletada do golfo arábico ocidental na costa saudita foram usados para simular um derramamento de óleo. O experimento em pequena escala, sendo 1 mL de óleo disperso em 250 mL de água, mostrou alta eficiência de remoção (>80%) com baixa concentração de nanomateriais em relação ao tamanho do derramamento de óleo cru.

Foi preparado por Xu *et al.* (2018) um aerogel de álcool polivinílico (PVA)/celulose nanofibrilada (CNF) tratado com metiltriclorosilano (MTS) e dispersado nanopartículas

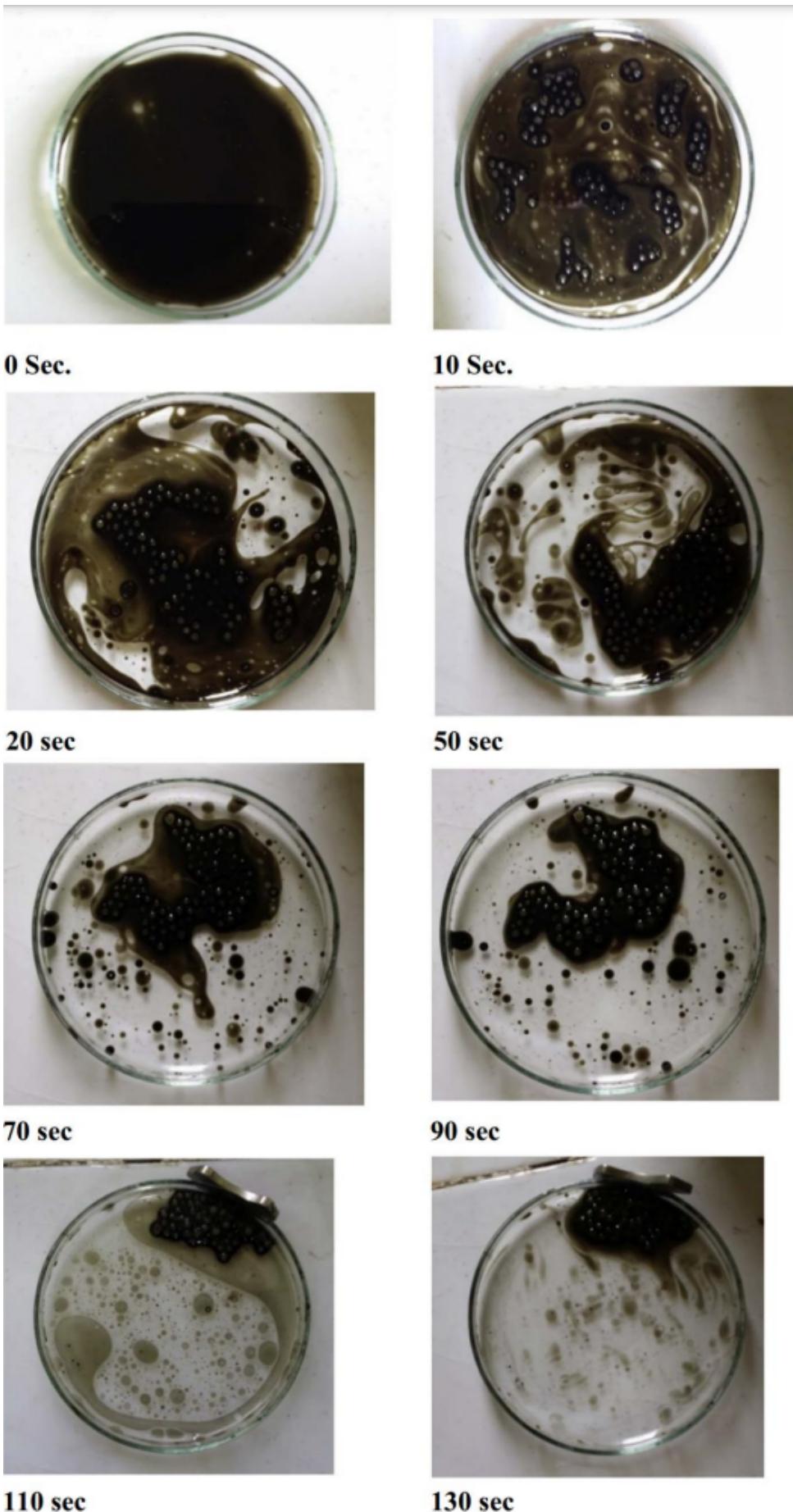


Figura 14 – Demonstração da capacidade de magnetizar dos pellets magnetizados para a remoção de óleo. Fonte: (GHOBASHY; ELHADY, 2017).

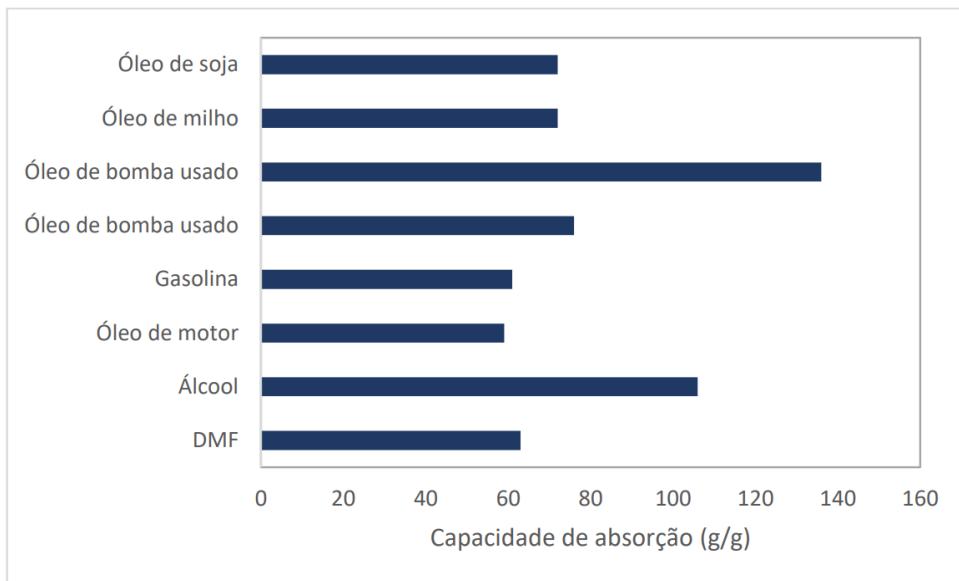


Figura 15 – Capacidade de absorção de aerogel magnetizado para diferentes misturas de óleo e água. Adaptado de (XU *et al.*, 2017).

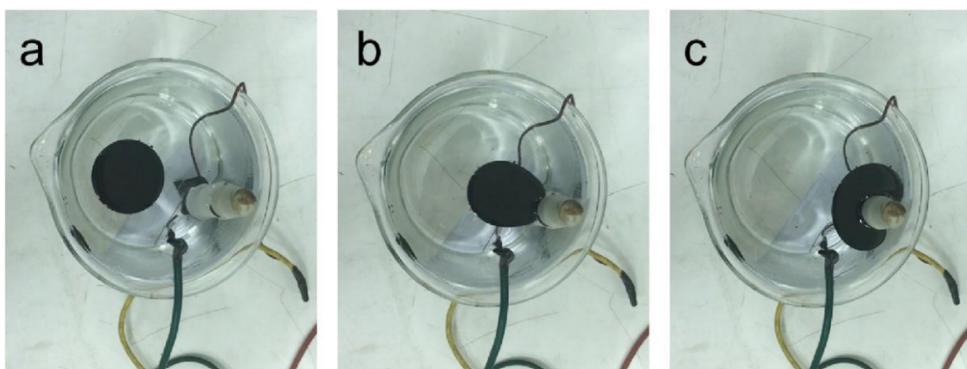


Figura 16 – Recuperação do óleo cru da superfície da água utilizando nanocompósitos Fe₃O₄-SiO₂. Fonte: (KAMGAR *et al.*, 2018).

de Fe₃O₄ na superfície conferindo, assim, característica magnética. O material foi adicionado em diversas misturas de água com óleo, como ilustra a Figura 15, verificando a capacidade de absorção de 59 a 136 vezes o seu próprio peso. Além disso, a capacidade de absorção permaneceu estável após 30 ciclos.

O projeto de síntese e avaliação laboratorial de nanocompósitos Fe₃O₄-SiO₂ foram introduzidos por Kamgar et al. (2018) para coleta do óleo da superfície da água convertendo óleo em um ferrofluído (óleo + nanopartícula magnética). Gasolina, óleo bruto e querosene foram testados com o nanomaterial, verificando que a capacidade de absorção do óleo bruto é maior do que os demais óleos testados. Para movimento do ferrofluído foi utilizado um campo magnético gerado a partir um eletroímã que conseguiu atrair o ferrofluído em questão de segundos como observado na Figura 16.

Abdullah et al. (2019) aborda a utilização de nanomateriais de magnetita

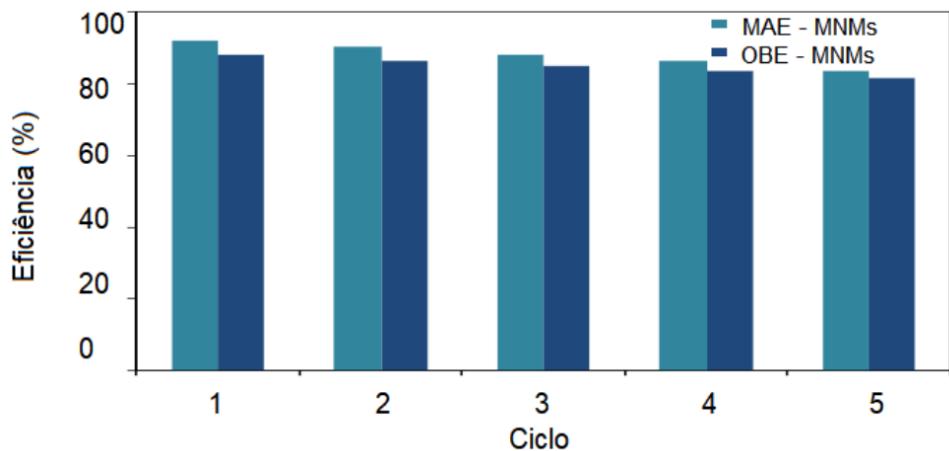


Figura 17 – Eficiência da recuperação de óleo por ciclo para MAE-MNMs e OBE-MNMs.
Adaptado de (ABDULLAH *et al.*, 2019).

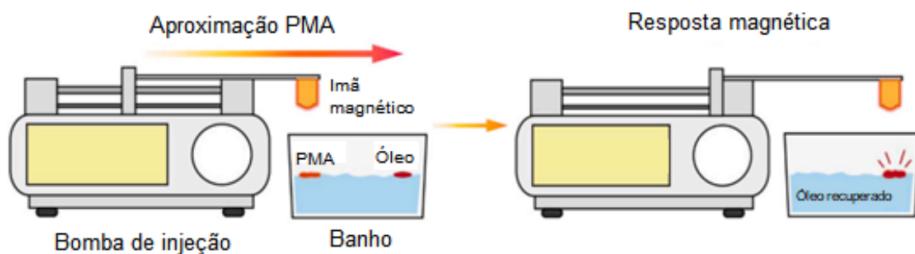


Figura 18 – O sistema de arrasto magnético construído por bomba de seringa com velocidade de arrasto constante do ímã Adaptado de (KIM *et al.*, 2021).

ecologicamente corretos (MNMs) para uma coleta eficiente de derramamento de óleo. Os biocomponentes foram extraídos de Matricaria aurea (MAE) e Ochradenus baccatus (OBE). Ambos nanomateriais (MAE-MNMs e OBE-MNMs) foram testados com um óleo bruto pesado árabe, verificando uma recuperação de 92% e 88%, respectivamente. Foi observado uma reutilização eficaz dos nanomateriais por pelo menos 5 ciclos, como mostrado na Figura 17.

Debs et al. (2019) aborda o uso de nanopartículas de magnetita e de bionanocompósito para remoção de óleo (óleo de motor novo, mistura de óleo de motor usado e óleo de 28 °API) da água. Ambos os materiais magnéticos foram capazes de remover os diferentes tipos de óleos da água, tendo uma recuperação entre 55 e 89%.

Em um estudo proposto por Kim et al. (2021), foi relatado um tipo de absorvente magnético à base de poliolefina com desempenho de inchamento e propriedade magnética para remoção de óleo derramado e coleta eficiente dos sorventes embebidos em óleo. Os autores observaram alta absorção de óleo cru (24 g/g). Além disso, também foi proposto um arrasto magnético com uma velocidade e altura constante, como observado na Figura 18.



Figura 19 – Análise SWOT dos trabalhos apresentado da literatura sobre o uso de nanopartículas para remoção do óleo.

Analizando os trabalhos apresentados optou-se por realizar uma análise SWOT (uma técnica para auxiliar a identificar forças, fraquezas, oportunidades e ameaças) relacionadas à aplicação de nanopartículas de óxido de ferro para a remediação do óleo com o intuito de eliminar as fraquezas e ameaças e aproveitar as oportunidades acerca do tema para aplicar no desenvolvimento desta pesquisa. Essa análise está apresentada na Figura 19.

A partir da Figura 19, pode-se ressaltar que ainda existe uma necessidade de estudos envolvendo nanopartículas para remediação de áreas impactadas com petróleo, considerando o volume de óleo derramado (os estudos da literatura são em escala de bancada), o tipo de óleo (os estudos existentes utilizam derivados do petróleo ou não levam em conta o API do óleo), a salinidade da água do mar (os estudos encontrados utilizam água destilada) e o tipo de SPIONs aplicada (boa parte dos estudos utilizam apenas um nanomaterial).

3 Metodologia

No presente capítulo são descritos os procedimentos utilizados para formulação do experimento de tratamento do precursor vegetal com SPION's e da embebição do mesmo na mistura óleo/água salgada. A montagem do experimento está em fase de desenvolvimento e testes, a fim de determinar sua reproduzibilidade e controle das variáveis envolvidas no processo, portanto ressalta-se que esse capítulo se encontra em construção.

3.1 AMOSTRAS

As amostras de água utilizadas nos experimentos de simulação de derrame serão coletadas na cidade de Macaé e adequadamente armazenadas para posterior caracterização. Duas amostras de óleo serão utilizadas nos experimentos, provenientes de bacias brasileiras com diferente grau API. Tanto as amostras de água quanto as de óleo serão previamente caracterizadas antes do uso nos experimentos. A caracterização será feita utilizando diferentes técnicas analíticas.

3.2 PREPARO E MONTAGEM DO EXPERIMENTO DE ABSORÇÃO DO ÓLEO

Serão considerados dois tipos de nanopartículas SPIONs para avaliar o potencial de remediação desses nanomateriais. O tempo de monitoramento do experimento e a forma como as amostras serão tratadas serão definidos considerando as características de cada óleo. No presente momento está desconsiderada a utilização de métodos magnéticos para a manipulação e recuperação das SPION's dado que em escala laboratorial julgou-se fora da realidade a influência de um campo magnético forte sobre as amostras quando comparadas as condições reais de um derrame de óleo.

3.3 ANÁLISE DOS ÓLEOS

As amostras de óleo coletadas no experimento de simulação serão analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e por espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS).

Referências

- ABDULLAH, M. M. S.; ATTA, A. M.; AL-LOHEDAN, H. A.; ALKHATHLAN, H. Z.; KHAN, M.; EZZAT, A. O. Synthesis of green recyclable magnetic iron oxide nanomaterials coated by hydrophobic plant extracts for efficient collection of oil spills. *Nanomaterials*, MDPI AG, v. 9, n. 10, p. 1505, oct 2019. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 22.
- ALABRESM, A.; CHEN, Y. P.; DECHO, A. W.; LEAD, J. A novel method for the synergistic remediation of oil-water mixtures using nanoparticles and oil-degrading bacteria. *Science of The Total Environment*, Elsevier BV, v. 630, p. 1292–1297, jul 2018. Citado na página 3.
- BOURGAULT, D.; TREMBLAY, H.; SCHLOSS, I. R.; PLANTE, S.; ARCHAMBAULT, P. “commercially sensitive” environmental data: A case study of oil seep claims for the old harry prospect in the gulf of st. lawrence, canada. *Case Studies in the Environment*, University of California Press, v. 1, n. 1, p. 1–9, 2017. Citado na página 8.
- BRITOS, T. N.; CASTRO, C. E.; BERTASSOLI, B. M.; PETRI, G.; FONSECA, F. L.; FERREIRA, F. F.; HADDAD, P. S. In vivo evaluation of thiol-functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier BV, v. 99, p. 171–179, jun 2019. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- CALCAGNILE, P.; FRAGOULI, D.; BAYER, I. S.; ANYFANTIS, G. C.; MARTIRADONNA, L.; COZZOLI, P. D.; CINGOLANI, R.; ATHANASSIOU, A. Magnetically driven floating foams for the removal of oil contaminants from water. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 6, p. 5413–5419, may 2012. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 15.
- CETESB. *Fatores que influem no grau de impacto*. 2020. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/vazamentos-deoleo/impactos-ambientais/fatores-que-influem-no-grau-de-impacto/i>>. Acesso em: Acesso em: out. 2020. Citado na página 12.
- CHU, Y.; PAN, Q. Three-dimensionally macroporous fe/c nanocomposites as highly selective oil-absorption materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 5, p. 2420–2425, may 2012. Citado 4 vezes nas páginas 1, 2, 12 e 13.
- DEBS, K. B.; CARDONA, D. S.; SILVA, H. D. da; NASSAR, N. N.; CARRILHO, E. N.; HADDAD, P. S.; LABUTO, G. Oil spill cleanup employing magnetite nanoparticles and yeast-based magnetic bionanocomposite. *Journal of Environmental Management*, Elsevier BV, v. 230, p. 405–412, jan 2019. Citado 3 vezes nas páginas 3, 6 e 14.
- GAO, J.; GU, H.; XU, B. Multifunctional magnetic nanoparticles: Design, synthesis, and biomedical applications. *Accounts of Chemical Research*, American Chemical Society (ACS), v. 42, n. 8, p. 1097–1107, may 2009. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- GHOBASHY, M. M.; ELHADY, M. Radiation crosslinked magnetized wax (PE/fe3o4) nano composite for selective oil adsorption. *Composites Communications*, Elsevier BV, v. 3, p. 18–22, mar 2017. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 20.

HERVAULT, A.; THANH, N. T. K. Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 6, n. 20, p. 11553–11573, 2014. Citado na página 13.

ITOPF. *Oil tanker spill statistics 2021*. International Tanker Owners Pollution Federation. 2021. Disponível em: <https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/Company_Lit/Oil_Spill_Stats_2021.pdf>. Citado na página 2.

KAMGAR, A.; HASSANAJILI, S.; KARIMPOURFARD, G. Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanocomposites: The effect of the core weight on their magnetic properties and oil separation performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier BV, v. 6, n. 2, p. 3034–3040, apr 2018. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 21.

KIM, H.; ZHANG, G.; WU, M.; GUO, J.; NAM, C. Highly efficient and recyclable polyolefin-based magnetic sorbent for oils and organic solvents spill cleanup. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier BV, v. 419, p. 126485, oct 2021. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 22.

KUMAR, A.; SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; THAKUR, S. SPION-/cyclodextrin core–shell nanostructures for oil spill remediation and organic pollutant removal from waste water. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier BV, v. 280, p. 175–187, nov 2015. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 19.

KVENVOLDEN, K. A.; COOPER, C. K. Natural seepage of crude oil into the marine environment. *Geo-Marine Letters*, v. 23, n. 3, p. 140–146, 2003. ISSN 1432-1157. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00367-003-0135-0>>. Citado na página 7.

LEE, K.; CHEN, B.; BOUFADEL, M.; SWANSON, S. M.; HODSON, P. V.; FOGHT, J.; VENOSA, A. D. *Behaviour and environmental impacts of crude oil released into aqueous environments*. Ottawa, Ontario, 2016. Disponível em: <<https://policycommons.net/artifacts/1189469/behaviour-and-environmental-impacts-of-crude-oil-released-into-aqueous-environments/>>. Citado na página 1.

LOPES JOÃO CARLOS CARVALHO MILANELLI, I. R. F. P. C. F. *Ambientes costeiros contaminados por óleo : procedimentos de limpeza – manual de orientação*. [S.I.], 2007. Citado na página 13.

MIRANDA L. S.; ANJOS, J. A. S. A. M. *Avaliação dos métodos de remediação em zonas costeiras impactadas pela indústria de petróleo*. 2020. Disponível em: <<https://revistas.unifacs.br/index.php/ree/article/view/2864>>. Acesso em: 10 nov. 2022. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.

PAVÍA-SANDERS, A.; ZHANG, S.; FLORES, J. A.; SANDERS, J. E.; RAYMOND, J. E.; WOOLEY, K. L. Robust magnetic/polymer hybrid nanoparticles designed for crude oil entrapment and recovery in aqueous environments. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 9, p. 7552–7561, aug 2013. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 16.

PENA, P. G. L.; NORTHCROSS, A. L.; LIMA, M. A. G. de; RÊGO, R. de C. F. Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão. *Cadernos de Saúde Pública*, FapUNIFESP (SciELO), v. 36, n. 2, 2020. Citado na página 6.

RAJ, K. G.; JOY, P. A. Coconut shell based activated carbon–iron oxide magnetic nanocomposite for fast and efficient removal of oil spills. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier BV, v. 3, n. 3, p. 2068–2075, sep 2015. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 18.

REID, A. H.; SHEN, X.; MALDONADO, P.; CHASE, T.; JAL, E.; GRANITZKA, P. W.; CARVA, K.; LI, R. K.; LI, J.; WU, L.; VECCHIONE, T.; LIU, T.; CHEN, Z.; HIGLEY, D. J.; HARTMANN, N.; COFFEE, R.; WU, J.; DAKOVSKI, G. L.; SCHLITTER, W. F.; OHLDAG, H.; TAKAHASHI, Y. K.; MEHTA, V.; HELLWIG, O.; FRY, A.; ZHU, Y.; CAO, J.; FULLERTON, E. E.; STÖHR, J.; OPPENEER, P. M.; WANG, X. J.; DüRR, H. A. Beyond a phenomenological description of magnetostriction. *Nature Communications*, Springer Science and Business Media LLC, v. 9, n. 1, jan 2018. Citado na página 14.

REYES, C. Y.; MOREIRA ícaro T. A.; OLIVEIRA, D. A. F.; MEDEIROS, N. C.; ALMEIDA, M.; WANDEGA, F.; SOARES, S. A. R.; OLIVEIRA, O. M. C. de. Weathering of petroleum biomarkers: Review in tropical marine environment impacts. *OALib*, Scientific Research Publishing, Inc., v. 01, n. 09, p. 1–13, 2014. Citado na página 6.

ROSSI, L. M.; COSTA, N. J. S.; SILVA, F. P.; WOJCIESZAK, R. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 16, n. 6, p. 2906, 2014. Citado na página 14.

SARBATLY, R.; KRISHNAIAH, D.; KAMIN, Z. A review of polymer nanofibres by electrospinning and their application in oil–water separation for cleaning up marine oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, Elsevier BV, v. 106, n. 1-2, p. 8–16, may 2016. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 13.

SHOLZ D. K.; KUCKLICK, J. H. P. R. W. A. B. A. F. P. *Fate of spilled oil in marine water: Where does it go? What does it do? How do dispersants affect it?* [S.I.], 1999. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 13.

SINGH, H.; BHARDWAJ, N.; ARYA, S. K.; KHATRI, M. Environmental impacts of oil spills and their remediation by magnetic nanomaterials. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Elsevier BV, v. 14, p. 100305, dec 2020. Citado 3 vezes nas páginas 4, 6 e 12.

SOARES, M. de O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; PAIVA, S. V.; TAVARES, T. C. L.; GARCIA, T. M.; ARAÚJO, J. T. de; CAMPOS, C. C.; FERREIRA, S. M. C.; MATTHEWS-CASCON, H.; FROTA, A.; MONT'ALVERNE, T. C. F.; SILVA, S. T.; RABELO, E. F.; BARROSO, C. X.; FREITAS, J. E. P. de; JÚNIOR, M. de M.; CAMPELO, R. P. de S.; SANTANA, C. S. de; CARNEIRO, P. B. de M.; MEIRELLES, A. J.; SANTOS, B. A.; OLIVEIRA, A. H. B. de; HORTA, P.; CAVALCANTE, R. M. Oil spill in south atlantic (brazil): Environmental and governmental disaster. *Marine Policy*, Elsevier BV, v. 115, p. 103879, may 2020. Citado na página 1.

STOUT, S. A.; WANG, Z. Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum — methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment. In: *Oil Spill Environmental Forensics*. [S.I.]: Elsevier, 2007. p. 1–53. Citado 3 vezes nas páginas 1, 7 e 12.

VENGSAKAR, P. S.; ROBERTS, C. B. Solid-stabilized emulsion formation using stearoyl lactylate coated iron oxide nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*,

Springer Science and Business Media LLC, v. 16, n. 10, sep 2014. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 17.

WANG, H.; LIN, K.-Y.; JING, B.; KRYLOVA, G.; SIGMON, G. E.; MCGINN, P.; ZHU, Y.; NA, C. Removal of oil droplets from contaminated water using magnetic carbon nanotubes. *Water Research*, Elsevier BV, v. 47, n. 12, p. 4198–4205, aug 2013. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 17.

XU, Z.; JIANG, X.; ZHOU, H.; LI, J. Preparation of magnetic hydrophobic polyvinyl alcohol (PVA)–cellulose nanofiber (CNF) aerogels as effective oil absorbents. *Cellulose*, Springer Science and Business Media LLC, v. 25, n. 2, p. 1217–1227, dec 2017. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 21.

YOON, K. Y.; LI, Z.; NEILSON, B. M.; LEE, W.; HUH, C.; BRYANT, S. L.; BIELAWSKI, C. W.; JOHNSTON, K. P. Effect of adsorbed amphiphilic copolymers on the interfacial activity of superparamagnetic nanoclusters and the emulsification of oil in water. *Macromolecules*, American Chemical Society (ACS), v. 45, n. 12, p. 5157–5166, jun 2012. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 15.

Índice

A

- Abstract, 15
- Acrônimos, 12
- Agradecimentos, 5
- Alfabeto Grego, 10
- Alfabeto Latino, 10

D

- dedicação, 4

E

- Escopo do Problema, 1

I

- Introdução, 1

M

- Metodologia, 24

N

- Nomenclatura, 10

O

- Objetivos, 4
- Organização do Documento, 4

R

- Resumo, 13
- Revisão Bibliográfica, 6

S

- Símbolos, 11
- Sub-índices, 11
- Super-índices, 11