

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

JÉSSICA PEREIRA SANTIAGO

**POLIMERIZAÇÃO VIA EMULSÃO INVERSA ATIVADA POR INDUÇÃO
MAGNÉTICA**

Rio de Janeiro

2018

JÉSSICA PEREIRA SANTIAGO

**POLIMERIZAÇÃO VIA EMULSÃO INVERSA ATIVADA POR INDUÇÃO
MAGNÉTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -
Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros
do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa
Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro
como requisito para obtenção do grau de Mestre em
Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Gomes de Souza Jr.
Coorientadora: Prof^a Dra. Selma Gomes Ferreira
Leite

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

S235p Santiago, Jéssica Pereira
POLIMERIZAÇÃO VIA EMULSÃO INVERSA ATIVADA POR
INDUÇÃO MAGNÉTICA / Jéssica Pereira Santiago. -- Rio
de Janeiro, 2018.
106 f.

Orientador: Fernando Gomes de Souza Jr..
Coorientadora: Selma Gomes Ferreira Leite.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Partículas Poliméricas . 2. Partículas
Magnéticas. 3. Biorremediação. 4. Planejamento
Fatorial. I. Souza Jr., Fernando Gomes de, orient.
II. Leite, Selma Gomes Ferreira, coorient. III.
Titulo.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

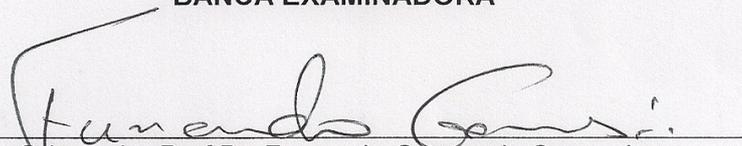
JÉSSICA PEREIRA SANTIAGO

**POLIMERIZAÇÃO VIA EMULSÃO INVERSA ATIVADA POR INDUÇÃO
MAGNÉTICA**

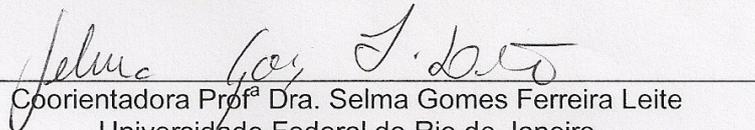
Dissertação apresentada ao Programa de Pós -
Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros
do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa
Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro
como requisito para obtenção do grau de Mestre
em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 21/02/2018

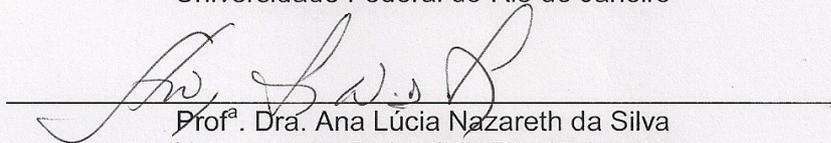
BANCA EXAMINADORA



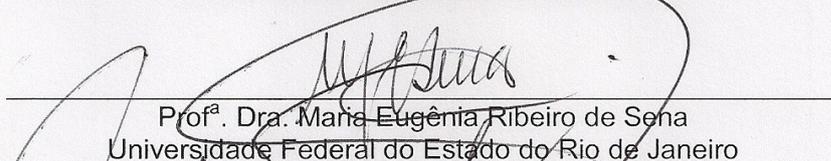
Orientador Prof Dr. Fernando Gomes de Souza Jr.
Universidade Federal do Rio de Janeiro



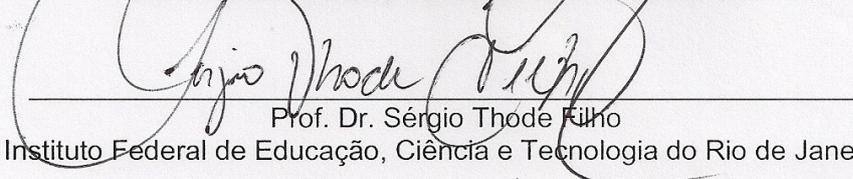
Coorientadora Prof^a Dra. Selma Gomes Ferreira Leite
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof.^a Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof.^a Dra. Maria Eugênia Ribeiro de Sena
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Sérgio Thode Filho
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

A Deus e meus pais, Waldecy e Valquiria.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me guiar e permitir que mais esse sonho fosse realizado.

Aos meus pais, Waldecy e Valquíria, por todo amor, dedicação, aprendizado e paciência. Por serem meu alicerce me dando força para perseverar no meu sonho, qualquer coisa que eu venha a conquistar sempre será por vocês.

A minha sobrinha Sophia Santiago que nasceu no meio dessa trajetória e completou minha felicidade.

A minha irmã Jennyfer Santiago que sempre esteve ao meu lado, com sua fé inabalável, sorriso contagiante e conversas descontraídas.

A todos meus familiares, tios, tias, primos e primas que sempre acreditaram em mim.

Ao meu namorado Wallace Fernandes por ser minha inspiração, pelos sorrisos, paciência, dedicação, amor e principalmente por todo apoio nos momentos difíceis.

Aos meus eternos amigos da UERJ, Patrícia, Naiara, Ana Carla, Dauane, Luíza, Augusto e Felipe por fazerem parte da minha formação acadêmica e toda amizade.

Aos meus amigos de vida por compreenderem minha ausência e mesmo assim sempre torcerem pelo meu sucesso.

Ao meu orientador Fernando Gomes por todo suporte e ajuda que foram essenciais para meu desenvolvimento.

A minha coorientadora Selma Leite por toda ajuda e contribuição.

A turma de mestrado 2016.1 (IMA) por toda amizade, união e colaboração.

Aos amigos dos laboratórios LMCP e LCPRB que permitiram a realização de algumas análises essenciais para o meu trabalho.

A toda equipe do LaBioS pela recepção e toda contribuição para o meu trabalho.

As técnicas do Lapin 1, Juliana e Mariana pela disponibilidade e ajuda com as análises de FTIR e TGA.

Ao CETEM pelas análises de SEM.

RESUMO

A indução eletromagnética é um método cada vez mais empregado para promover o aquecimento de materiais poliméricos e compósitos. Entretanto, materiais poliméricos por si só, não promovem a conversão da energia eletromagnética em energia térmica devido à ausência de propriedades elétricas e magnéticas. Portanto, a introdução de nanopartículas de magnetita permite o aquecimento do meio reacional a fim de ativar processos de polimerização. As microesferas poliméricas podem ser preparadas por uma variedade de métodos químicos de polimerização heterogênea, entre elas, a polimerização em emulsão apresenta diversas vantagens sobre os demais métodos, com destaque para o tamanho de partículas reduzidas e com distribuição uniforme. Neste trabalho foi conduzido um planejamento experimental para a síntese do poliuretano ativada por indução magnética, onde o melhor resultado encontrado foi carregado com 3% de ureia em relação a quantidade de monômeros e utilizado para comparação com as microesferas obtidas via aquecimento convencional. Por fim, foi avaliado o potencial das microesferas obtidas para a liberação de ureia como um sistema para a biorremediação. A análise estatística dos resultados mostra que a melhor combinação do plano fatorial Box-Behnken se encontra em baixas condições de tempo e concentração da fase dispersa da emulsão (10 min e 3% de fase dispersa). Essa condição permite sintetizar partículas com morfologia majoritariamente esféricas com densidade de probabilidade com moda de 2,44 μm e 2,68 μm , para as amostras de PU puro e PU carregado com 3% de ureia e $57,03 \pm 2,67 \%$ e $63,52 \pm 4,59 \%$ de fração reticulada, respectivamente. A comparação das partículas carregadas com ureia obtidas pelos dois métodos de polimerização mostra que os produtos apresentam características similares nas técnicas de FTIR, XRD, NMR e TGA. Entretanto, só foi possível identificar a presença do fertilizante no NMR e teste de liberação de ureia, com uma liberação de 80% e 40% para as amostras do aquecimento convencional e indução magnética, respectivamente no período de 48 h. Mostrando melhor propriedade do material via indução magnética para essa aplicação.

Palavras-chaves: Indução magnética, emulsão inversa, Poliuretano.

ABSTRACT

The electromagnetic induction is a method increasingly used to promote the heating of polymeric materials and composites. However, polymer materials alone do not promote the conversion of electromagnetic energy into thermal energy due to the absence of electrical and magnetic properties. Therefore, the introduction of magnetite nanoparticles allows heating of the reaction medium in order to activate polymerization processes. The polymeric microspheres can be prepared by a variety of chemical methods of heterogeneous polymerization, among them, the emulsion polymerization has several advantages over the other methods, especially the reduced particle size and uniform distribution. In this work an experimental design was carried out for the synthesis of the polyurethane activated by magnetic induction, which the best result was loaded with 3% of urea in relation to the amount of monomers and used for comparison with the microspheres obtained through conventional heating. Finally, the potential of microspheres obtained for the release of urea as a system for bioremediation was evaluated. Statistical analysis of the results shows that the best combination of the Box-Behnken factorial plan is at low conditions and the dispersed phase concentration of the emulsion (10 min and 3% dispersed phase). This condition allows the synthesis of particles with predominantly spherical morphology with a density of 2.44 μm and 2.68 μm for samples of pure PU and PU loaded with 3% urea and $57.03 \pm 2.67\%$ and $63.52 \pm 4.59\%$ of the crosslinked fraction, respectively. Comparison of the urea loaded particles obtained by the two polymerization methods shows that the products exhibit similar characteristics in the FTIR, XRD, NMR and TGA techniques. However, it was only possible to identify the presence of the fertilizer in NMR and the urea release test, with a release of 80% and 40% for the conventional heating and magnetic induction samples, respectively, in the 48 h period. Showing better property of the material via magnetic induction for this application.

Keywords: Magnetic induction, reverse emulsion, Polyurethane.

Lista de Ilustrações

Figura 1. Representação esquemática das gotículas nas emulsões (a) óleo/água (O/A) e (b) água/óleo (A/O).....	22
Figura 2. Estrutura química do monooleato de sorbitol (Span 80®).....	24
Figura 3 - Representação esquemática mostrando os componentes do meio reacional de uma polimerização em emulsão.....	25
Figura 4. Estruturas químicas Diisocianato de Tolueno (TDI). (a) 2,4 - TDI e (b) 2,6 - TDI.....	28
Figura 5. Mecanismo de difusão de liberação controlada; (a) Núcleo fertilizante com revestimento polimérico, (b) Penetração da água no revestimento e no grânulo núcleo, (c) Dissolução do fertilizante ante e desenvolvimento da pressão osmótica, (d) Liberação controlada do nutriente através da membrana de revestimento inchada.....	29
Figura 6- Bibliometria na plataforma Science Direct, usando o filtro “bioremediation” realizada em novembro de 2017.....	33
Figura 7. Diagrama de Blocos contendo as etapas realizadas ao longo do trabalho.....	36
Figura 8. Unidade experimental de preparo e modificação da magnetita.....	38
Figura 9. Soluções para o preparo da magnetita. (a) Solução de sulfato ferroso (b) Solução de cloreto férrico (c) Solução de hidróxido de potássio (d) Água deionizada (e) Suspensão de Magnetita.....	39
Figura 10. Neutralização da magnetita. (a) Separação das nanopartículas da água (b) Magnetita Precipitada.....	39
Figura 11. Balanço de Massa para modificação da magnetita.....	40
Figura 12. Unidade experimental de preparo da emulsão inversa de glicerina em parafina.....	41
Figura 13. Preparo da emulsão inversa para polimerização do PU puro.....	42
Figura 14. Preparo da emulsão inversa para polimerização do PU carregado com ureia.....	43
Figura 15. Unidade experimental de preparo das microesferas de poliuretano e poliuretano carregado com ureia via aquecimento convencional.....	44
Figura 16. Unidade experimental de preparo das microesferas de poliuretano e poliuretano carregado com ureia via indução magnética.....	45
Figura 17. Unidade Experimental de medição da força magnética.....	52
Figura 18. Preparo da amostra para o teste de força magnética. (a) Adição da amostra sobre a lâmina de vidro (b) Amostra disposta entre duas lâminas de vidro antes do teste (c) Amostra disposta entre duas lâminas de vidro após do teste.....	52
Figura 19. Preparo das amostras para o teste de Liberação de ureia.....	54

Figura 20. Amostras preparadas em diferentes concentrações para fazer a curva analítica.....	55
Figura 21. Distribuição de tamanho de magnetita (a) não modificada, (b) modificada por 30 min e (c) modificada por 2 h.....	58
Figura 22. Força magnética das nanopartículas de magnetita (a) dispersa em água e (b) dispersa em glicerina.....	59
Figura 23. Amostras de PU puro obtidos conforme Planejamento Fatorial.....	60
Figura 24. Microscopia óptica das partículas de PU.....	61
Figura 25. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier das amostras obtidas via indução magnética.....	63
Figura 26. Curvas de distribuição de tempos de relaxação T1H.....	66
Figura 27. Difractogramas de raios-x das partículas de PU carregado com magnetita.....	67
Figura 28. Superfície de contorno (a) Análise do rendimento (b) Análise da fração gel.....	71
Figura 29. Valor Observado vs. Predito (a) Análise do rendimento (b) Análise da fração gel.....	71
Figura 30. Comparação dos espectros de FTIR do PU via indução magnética e aquecimento convencional.....	73
Figura 31. Comparação das curvas de distribuição de tempos de relaxação T1H para amostras de PU obtida via indução magnética e aquecimento convencional.....	74
Figura 32. Difractogramas de raios-x das partículas de PU obtida via indução magnética e aquecimento convencional.....	74
Figura 33. Comparação das curvas de degradação térmica dos segmentos do PU obtido via indução magnética e aquecimento convencional.....	75
Figura 34. Comparação dos espectros de FTIR do (a) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via aquecimento convencional (b) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via indução magnética e (c) comparação dos materiais carregados pelas duas vias de polimerização com a ureia.....	77
Figura 35. Comparação dos difractogramas de (a) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via indução magnética, (b) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via aquecimento convencional, (c) PU carregado com ureia pelas duas vias de polimerização e (d) ureia.....	78
Figura 36. Comparação dos espectros de NMR do PU puro e PU carregado com 3% de ureia (a) via aquecimento convencional e (b) indução magnética.....	79
Figura 37. Comparação das análises termogravimétricas de (a) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via indução magnética, (b) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via aquecimento convencional, (c) PU carregado com ureia pelas duas vias de polimerização com ureia.....	80

Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas via indução magnética de (a) PU puro e (b) PU carregado com 3% de ureia.....	81
Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas via aquecimento convencional de (a) PU puro e (b) PU carregado com 3% de ureia.....	81
Figura 40. Distribuição de tamanho das partículas obtidas via indução magnética de (a) PU puro e (b) PU carregado com 3% de ureia.....	82
Figura 41. Distribuição de tamanho das partículas obtidas via aquecimento convencional de (a) PU puro e (b) PU carregado com 3% de ureia.....	82
Figura 42. Comparação do perfil de liberação das amostras de PU carregado com 3% de ureia preparada via aquecimento convencional e indução magnética.....	84
Figura 43. Curva de degradação térmica das amostras contendo (a) Magnetita + água e (b) Magnetita + Glicerina.....	95
Figura 44. Distribuição de tamanho médio das partículas de magnetita (a) não modificada, (b) modificada por 30 min e (c) modificada por 2 h.....	97
Figura 45. FTIR das amostras de PU via indução magnética por grupo de concentração da fase dispersa contendo 3%, 5%, 7% e ponto central.....	98
Figura 46. Comparação dos espectros de FTIR das amostras de PU via indução magnética com magnetita.....	99
Figura 47. Imagens da SEM utilizadas para estimar o tamanho médio das partículas de (a) PU puro via IM, (b) PU carregado com 3% de ureia via IM, (c) PU puro via AC e (d) PU carregado com 3% de ureia via AC.....	103
Figura 48. Curva analítica para obter a concentração de ureia liberada.....	105

Lista de Tabelas

Tabela 1. Resumo dos intervalos HLB de surfactante e suas aplicações.....	24
Tabela 2. Número HLB necessário para a emulsão de diferentes óleos.....	24
Tabela 3.Reagentes utilizados na síntese e modificação da magnetita.....	37
Tabela 4.Reagentes utilizados no preparo da emulsão inversa.....	41
Tabela 5.Massa de nanopartículas presente em diferentes concentrações da fase dispersa.....	43
Tabela 6.Reagentes utilizados na síntese de PU.....	44
Tabela 7. Proporção mássica dos reagentes utilizados no preparo das partículas de PU puro e PU carregado com ureia via aquecimento convencional.....	46
Tabela 8. Planejamento fatorial Box - Behnken com triplicata no ponto central.....	47
Tabela 9. Parâmetros referentes ao planejamento fatorial Box - Behnken.....	47
Tabela 10. Proporção mássica dos reagentes utilizados no preparo das partículas de PU puro via indução magnética.....	48
Tabela 11. Proporção mássica dos reagentes utilizados no preparo das partículas de PU carregado com 3% e de ureia via indução magnética.....	48
Tabela 12.Características das partículas de PU observadas pela microscopia óptica.....	61
Tabela 13.Rendimentos da síntese de poliuretano via indução magnética conforme Planejamento Fatorial.....	62
Tabela 14: Principais bandas do FTIR para PUs.....	64
Tabela 15.Temperaturas de degradação térmica dos segmentos do PU.....	65
Tabela 16. Média das temperaturas de degradação térmica dos segmentos do PU.....	65
Tabela 17.Fração Gel das amostras de PU nas condições conforme planejamento Box-Behnken.....	68
Tabela 18.Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo Software Statistica 10 para avaliação do rendimento.....	69
Tabela 19. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo Software Statistica 10 para avaliação da fração gel.....	70
Tabela 20. Comparação da Fração Gel das amostras de PU puro e PU carregado com ureia obtidos por indução magnética e aquecimento convencional.....	83
Tabela 21. Constantes da equação modelos do teste de liberação.....	84
Tabela 22.Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo Software Statistica 10 para avaliação da primeira temperatura máxima de degradação no TGA.....	100

Tabela 23. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo Software Statistica 10 para avaliação da segunda temperatura máxima de degradação no TGA.....	100
Tabela 24. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo Software Statistica 10 para avaliação da massa degradada no TGA.....	101
Tabela 25. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo Software Statistica 10 para avaliação da quantidade de isocianato livre apresentado no FTIR.....	101
Tabela 26. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo Software Statistica 10 para avaliação do rendimento das reações do planejamento fatorial.....	102
Tabela 27. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo Software Statistica 10 para avaliação da fração gel.....	102
Tabela 28. Massa de nitrogênio detectada no teste de liberação do PU puro preparada via aquecimento convencional e indução magnética.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AQ – Aquecimento convencional

CRF – Fertilizantes de liberação controlada

(Controlled-Release Fertilizer)

Exp – Experimento

FTIR – Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

HLB – Balanço hidrofílico-lipofílico

(hydrophobic lipophilic balance)

IM – Indução magnética

NMR – Ressonância magnética nuclear

(Nuclear Magnetic Resonance)

PU – Poliuretano

SAR – Taxa de absorção específica

(Specific Absorption Rate)

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

(Scanning Electron Microscopes)

SRF – Fertilizantes de liberação lenta

(Slow-Release Fertilizer)

TDI – Diisocianato de tolueno

(toluene diisocyanate)

TGA – Análise termogravimétrica

(Thermogravimetric Analysis)

rpm – rotação por minutos

XRD – Difração de raios X

(X-ray diffraction)

LISTA DE SÍMBOLOS

B – Campo magnético

°C – temperatura em graus Celsius

R^2 – Coeficiente de correlação

θ – ângulo

λ – comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVO.....	20
2.1. OBJETIVO GERAL.....	20
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. PARTÍCULAS POLIMÉRICAS.....	21
3.1.1. Polimerização.....	21
3.1.2. Poliuretano.....	26
3.2. PARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	30
3.2.1. Princípio da indução eletromagnética.....	30
3.2.2. Magnetita.....	31
3.2.3. Modificação da magnetita.....	32
3.3. BIORREMEDIAÇÃO.....	32
3.3.1. Métodos de Biorremediação.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA MAGNETITA.....	37
4.2. PREPARO DA EMULSÃO INVERSA.....	41
4.3. SÍNTESE DO POLIURETANO.....	43
4.4. CARACTERIZAÇÃO.....	49

4.4.1. Porcentual de rendimento.....	49
4.4.2. Espectrometria de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	49
4.4.3. Análise termogravimétrica (TGA).....	49
4.4.4. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (NMR) baixo campo.....	50
4.4.5. Difração de Raios-X (XRD).....	50
4.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	50
4.4.7. Distribuição de tamanho de partículas.....	51
4.4.8. Determinação da Força magnética.....	51
4.4.9. Determinação da Fração gel.....	53
4.4.10. Análise estatística.....	53
4.4.11. Liberação de Ureia.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
5.1. PARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	56
5.2. PLANEJAMENTO FATORIAL.....	59
5.3. POLIMERIZAÇÃO ATIVADA POR INDUÇÃO MAGNÉTICA VS. AQUECIMENTO CONVENCIONAL.....	72
5.3.1. Poliuretano puro.....	72
5.3.2. Poliuretano carregado 3% de ureia.....	75
6. CONCLUSÕES.....	85
7. SUGESTÕES FUTURAS.....	88
REFERÊNCIAS.....	89
APÊNDICE A – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	95
APÊNDICE B – MEMÓRIA DE CÁLCULO TGA.....	96

APÊNDICE C – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO MÉDIO MAGNETITA.....	97
APÊNDICE D – ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	98
APÊNDICE E – ANOVA.....	100
APÊNDICE F – IMAGE J.....	103
APÊNDICE G – TESTE DE LIBERAÇÃO DO PU.....	104
APÊNDICE H – TESTE DE LIBERAÇÃO UREIA (CURVA ANALÍTICA).....	105
APÊNDICE I – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	106

1. INTRODUÇÃO

As microesferas poliméricas podem ser preparadas por uma variedade de métodos químicos. Estes métodos incluem a polimerização em emulsão, em suspensão, semi suspensão, precipitação, dispersão, polimerização interfacial e policondensação em suspensão (JABBARI; KHAKPOUR, 2000).

A polimerização em emulsão inversa ocorre por meio da dispersão de um monômero hidrofílico em uma fase oleosa contínua, ou seja, fase hidrofóbica utilizando um emulsificante água em óleo. A polimerização pode ser iniciada utilizando tanto iniciadores solúveis em óleo quanto solúveis em água (VANDERHOFF et. al., 1962).

A iniciação de uma polimerização em cadeia normalmente se dá através de ações química, térmica ou radiação. Na iniciação térmica, quando em altas temperaturas, o monômero reage entre si para formar radicais livres (FERNANDES; LONA, 2004). Geralmente, o método para promover o aquecimento da reação é através de placas ou mantas de aquecimento. Como alternativa a esses equipamentos, o sistema de indução magnética pode atingir esse fim através da conversão da energia eletromagnética em energia térmica, com o benefício da redução de tempo de reação.

O aquecimento das nanopartículas magnéticas, quando submetidas a um campo magnético alternado, é causado por processos de relaxamento, por meio do alinhamento gradual dos momentos magnéticos durante o processo de magnetização (WANG; GU; YANG, 2005). Entretanto, materiais poliméricos não apresentam as propriedades elétricas e magnéticas requeridas para que ocorra esse relaxamento. Assim, a incorporação de partículas magnéticas, como a magnetita, durante a polimerização pode auxiliar nesse processo.

A obtenção do poliuretano via emulsão inversa apresenta grande potencial para o preparo de pequenas partículas com distribuição de tamanho uniforme, em comparação a outros métodos de polimerização. A ativação desse sistema via aquecimento por indução magnética não foi reportada na literatura, embora esse método de aquecimento tenha ganho espaço no meio científico para promover o aquecimento de polímeros. Assim, tal método é um promissor modo de preparo de microesferas poliméricas, que ao serem carregadas com ativos apresenta grande potencial para obtenção de sistemas de liberação lenta/controlada tanto para fins medicinais, quanto para fertilizantes. Sendo assim esse trabalho propõe o uso das partículas de PU sintetizada via indução magnética como sistema para a liberação lenta de ureia, com potencial de uso como um agente de biorremediação.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o preparo do poliuretano carregado com magnetita via emulsão inversa ativada por um campo magnético alternado, e comparar com as microesferas obtidas por aquecimento convencional. Além de avaliar o potencial dessas microesferas carregadas com ureia na liberação lenta desse fertilizante.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese das partículas magnéticas de magnetita, pelo procedimento de coprecipitação e sua modificação com surfactante, citrato de sódio.
- Planejamento experimental e seleção da melhor condição para síntese do poliuretano ativada por indução magnética.
- Síntese do poliuretano carregado com ureia por campo magnético.
- Síntese do poliuretano puro e poliuretano carregado com ureia ativada por aquecimento convencional.
- Comparar as partículas sintetizadas por polimerização ativada por indução magnética com as ativadas por aquecimento convencional.
- Avaliar o potencial das partículas para liberação de ureia em água destilada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente sessão tem por finalidade elucidar conceitos teóricos fundamentais para o entendimento do trabalho. Iniciando pelas características e vantagens das partículas poliméricas obtidas via emulsão inversa. Em seguida, é apresentado o princípio da indução eletromagnética e como a incorporação das partículas magnéticas atuam na ativação da polimerização. Por fim, é discutida a aplicação dessas partículas como um sistema de biorremediação, por meio do sistema de liberação lenta de nutrientes.

3.1. PARTÍCULAS POLIMÉRICAS

As microesferas poliméricas podem ser preparadas por uma variedade de métodos químicos de polimerização heterogênea, entre elas, a polimerização em emulsão apresenta diversas vantagens sobre os demais métodos. Para o sucesso da síntese é importante a seleção cuidadosa dos componentes, fases da emulsão e tensoativo, para obter um sistema eficiente.

3.1.1. Polimerização

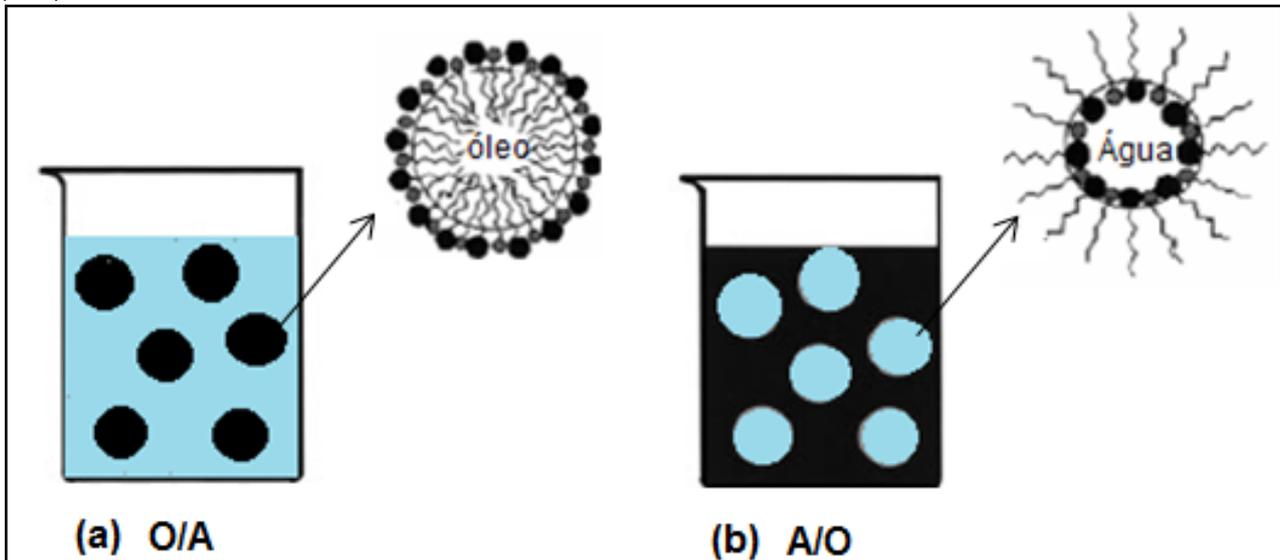
Polimerização é a reação ou o conjunto de reações nos quais moléculas simples reagem entre si formando uma macromolécula de alta massa molar. Durante esse processo, algumas variáveis como temperatura de reação, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador e agitação são consideradas variáveis primárias, enquanto a presença, o tipo de inibidor, de retardador, catalisador, controlador de massa molar, da quantidade de reagentes e demais agentes específicos, são considerados variáveis secundárias, devido à influência na qualidade do polímero formado. A polimerização pode ser classificada de acordo com o número de monômeros, tipo de reação química, cinética de polimerização e tipo de arranjo físico. Levando em consideração este último, a polimerização pode ocorrer em meio homogêneo (em massa e solução) ou heterogêneo (suspensão e emulsão) (CANEVAROLO, 2006).

3.1.1.1. Polimerização em emulsão

Emulsões são sistemas heterogêneos, termodinamicamente instáveis, definidos como mistura de dois líquidos imiscíveis, estando um disperso no outro na forma de gotículas. Na maioria das emulsões, um dos líquidos é aquoso enquanto o outro é hidrocarboneto e referido como óleo. Dois tipos de emulsão são facilmente distinguidos em princípio,

dependendo do tipo de líquido que forma a fase contínua, esses sistemas classificam-se em emulsão do tipo óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O) (Fig. 1) (ROSANI, 2011).

Figura 1. Representação esquemática das gotículas nas emulsões (a) óleo/água (O/A) e (b) água/óleo (A/O).



Fonte: Adaptado de SCHRAMM, L. L. (2005, p. 4)

O processo de polimerização em emulsão possui várias vantagens distintas. O estado físico do sistema emulsão facilita o controle do processo. Os problemas térmicos e de viscosidade são muito menos significativos do que na polimerização em massa. O produto de uma polimerização em emulsão, geralmente é utilizado diretamente sem separações adicionais. Por fim, uma das principais vantagens da polimerização em emulsão é a cinética da reação que permite atingir simultaneamente massas moleculares elevadas e altas taxas de reação (ODIAN, 2004).

A polimerização em emulsão é um processo único, em proporcionar o aumento da massa molecular do polímero sem diminuir a taxa de polimerização, devido a um mecanismo de reação diferente. Pois nos outros processos, existe uma relação inversa (Eq. 1 e 2) entre a taxa de polimerização e a massa molecular do polímero formado. O que limita significativamente a capacidade de fazer grandes mudanças na massa molecular de um polímero (ODIAN, 2004).

$$v = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$k_t = ak_{tc} + (1 - a)k_{td} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,

R_p = taxa de propagação da cadeia

K_{tc} = constante de taxa para a terminação por acoplamento

K_{td} = constante de taxa para a terminação por desproporção

K_p = constantes de taxa de propagação

$[M]$ = concentração de monômeros

$(1 - a)$ = frações de terminação por acoplamento e desproporção

3.1.1.1.1. Tensoativo

Um fator crítico no preparo da emulsão é a sua estabilidade. Para a estabilização de uma emulsão é necessário utilizar um agente emulsificante denominado tensoativo ou surfactante (KRIWET; WALTER; KISSEL, 1998). Uma emulsão é cineticamente estável, com exigência de tensoativo de 1% - 2% (RAKSHIT; MOULIK, 2008).

Os tensoativos são moléculas que possuem uma cadeia de hidrocarbonetos com um grupo polar na sua extremidade, conferindo a estas substâncias natureza anfifílica. Esta característica permite que eles atuem como estabilizador da interface das gotículas que formam a fase dispersa da emulsão, pois a cadeia de hidrocarboneto é solúvel em óleo enquanto o grupo polar é solúvel em água. Por esta razão, os tensoativos têm a capacidade de se localizar na interface entre a gotícula dispersa e a fase contínua (MARTÍN et. al., 2016).

A principal função dessa substância é reduzir a tensão interfacial entre os dois líquidos imiscíveis, formando uma película com propriedades eletrostática ao redor das gotículas dispersas. Portanto, dificultando a coalescência destas quando em contato umas com as outras, dando certa estabilidade ao sistema, ou seja, prevenindo da separação de fases (VERÍSSIMO, 2007; ROSANI, 2011).

A seleção dos agentes emulsificantes na preparação de emulsões A/O ou O/A é geralmente feita de forma empírica. Uma dessas escalas semi-empíricas para selecionar tensoativos é o número de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) desenvolvido por Griffin, sendo atribuídos valores de 0,0 a 20,0. Esta escala baseia-se na porcentagem relativa de grupos hidrofílicos a lipofílicos (hidrofóbicos) na molécula de tensoativo (TADROS, 2009). A seleção de tensoativos para o preparo de emulsões A/O e O/A estão na Tabela 1.

Tabela 1. Resumo dos intervalos HLB de surfactante e suas aplicações.

Intervalo HLB	Aplicação
3 - 6	Emulsificante A/O
8 - 18	Emulsificante O/A

Fonte: Adaptado de Tadros, T. F. (2009, p. 25).

Os tensoativos menos hidrofílicos recebem os valores HLB mais baixos, enquanto os mais hidrofílicos recebem os valores HLB mais altos. Várias fórmulas foram estabelecidas para calcular números de HLB a partir de dados de composição e eles também podem ser determinados experimentalmente. O número HLB requerido depende da natureza do óleo (ver Tabela 2).

Tabela 2. Número HLB necessário para a emulsão de diferentes óleos.

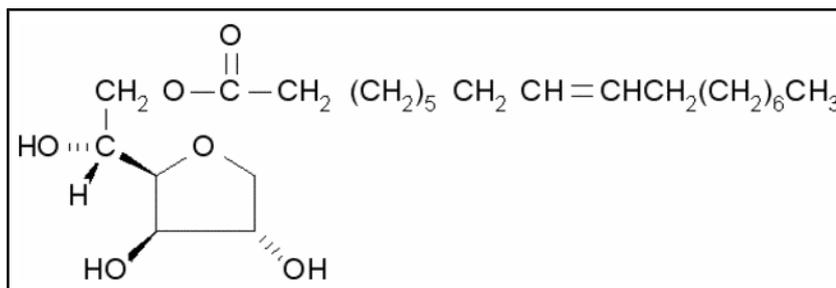
Óleo	Emulsão A/O	Emulsão O/A
Óleo Parafina	4	10
Cera de abelha	5	9
Linolina, anidro	8	12
Ciclohexano	-	15
Tolueno	-	15

Fonte: Tadros, T. F. (2009, p. 25).

3.1.1.1.1. Tensoativo monooleato de sorbitano (Span 80®)

O monooleato de sorbitano é um tensoativo da família dos ésteres de ácidos graxos de sorbitano, comercialmente conhecido como Span 80® (Fig. 2). É um tensoativo não iônico, apresentando-se como moléculas não dissociadas em solução aquosa e solubilidade média devido à presença de grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura (ATWOOD; FLORENCE, 1983 apud ARAÚJO, 2003). Possuem HLB baixo, no valor de 4,3.

Figura 2. Estrutura química do monooleato de sorbitol (Span 80®)



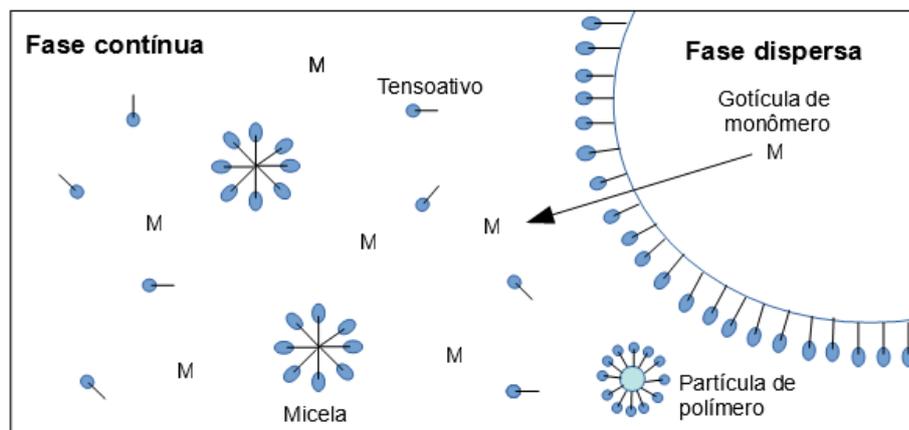
Fonte: sigma aldrich

Os tensoativos não iônicos favorecem a emulsão de água em óleo (A/O), devido à formação de micelas inversas em meios orgânicos (RAKSHIT; MOULIK, 2008).

3.1.1.1.2. Mecanismo da polimerização em emulsão

Polimerização em emulsão, em geral, é um sistema composto pelo monômero (fase dispersa), fase contínua e tensoativo. Ao adicionar o tensoativo na fase contínua sobre uma forte agitação. As moléculas de tensoativo vão formar micelas. Em seguida adicionando-se o monômero, parte dele fica na forma de gotículas, mas parte penetrará nas micelas. Se o iniciador for solúvel no meio contínuo, a polimerização nas gotas é evitada, ocorrendo dessa forma nas micelas. Com a formação de polímero nas micelas e consequente redução da concentração de monômero, a pressão osmótica da gota forçará mais monômeros a sair das gotas e migrar para as micelas, dando continuidade a polimerização. A Figura 3 mostra os componentes do meio reacional de uma polimerização em emulsão: gota de monômero, micelas de tensoativo vazias e partículas de polímero envoltas por tensoativos (CANEVAROLO, 2006).

Figura 3 - Representação esquemática mostrando os componentes do meio reacional de uma polimerização em emulsão.



Fonte: Adaptado de CANEVAROLO, S. V. (2006, p. 122).

3.1.1.1.3. Emulsão inversa

Na polimerização em emulsão inversa, o monômero ou solução aquosa de um monômero hidrofílico é emulsionado em uma fase de óleo hidrofóbica contínua utilizando um tensoativo água em óleo. A polimerização é iniciada com iniciadores solúveis em óleo ou solúveis em água. O início da polimerização prossegue por um mecanismo análogo ao do sistema convencional e partículas de polímero hidrófilo são gerados na fase de óleo contínua (VANDERHOFF et. al., 1962).

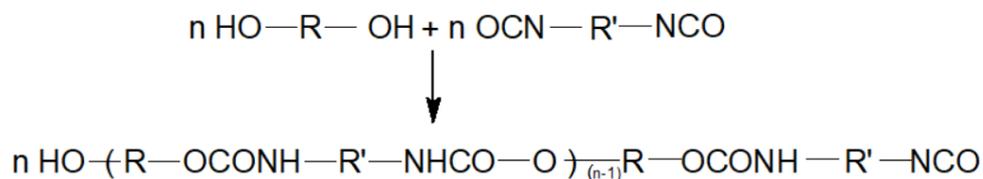
O produto final é um pó fino dependente do tipo de iniciador usado, com granulometria da ordem de 1 a 10 μm , para iniciadores solúveis na fase dispersa, indicando que essas micropartículas são originárias das gotículas da emulsão, uma vez

que os tamanhos de gotículas apresentam distribuição similar. E na faixa de 80 a 150 nm, quando utilizado iniciadores solúveis na fase contínua devido à solubilidade limitada das cadeias oligoméricas no meio dispersante (KRIWET; WALTER; KISSEL, 1998).

3.1.2. Poliuretano

Os poliuretanos (PU) consistem em uma classe muito extensa de polímeros. Na qual a composição e a estrutura podem ser variadas dentro de uma grande faixa, que percorre de poliuretanos macios e altamente flexíveis até os mais rígidos, resultando na ausência de um padrão definitivo de propriedade. Todos os poliuretanos, no entanto, são feitos pelo mesmo princípio geral (DIETERICH, 1981).

A síntese é simplificada pela reação de isocianatos e álcoois, conduzindo a formação de ligações de uretano (ODIAN, 2004).



Nos PUs a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Através de um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo que ataca o carbono eletrofílico, dessa forma o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio.

3.1.2.1. Polióis

Segundo Velayutham et al. (2009), “cerca de 90% dos polióis utilizados para a produção de poliuretano em todo o mundo são baseados em poliéteres derivados de óxidos de etileno e propileno”. No entanto, conhecendo os danos causados pelos derivados do petróleo e maiores preocupações com o meio ambiente, estão impulsionando o desenvolvimento deste material a partir de recursos renováveis.

As matérias primas de óleos vegetais são fontes importantes de polióis verdes, por apresentarem uma série de excelentes propriedades que podem ser utilizadas na produção de materiais poliméricos, como o poliuretano (VELAYUTHAM et. al., 2009).

3.1.2.1.1. Glicerol

O glicerol é produzido a partir da transesterificação de qualquer triglicerídeo. Atualmente, o glicerol é um subproduto gerado com grande excedente na produção de biodiesel, ou seja, na reação de transesterificação entre um óleo vegetal com metanol. O que exige, portanto, novas aplicações do glicerol como fonte de outros produtos químicos (GANDINI; LACERDA, 2015).

Este polioliol pode ser polimerizado por dois mecanismos básicos de crescimento que conduzem, a oligômeros lineares ou ramificados. Se a polimerização apenas ocorrer entre grupos OH primários, os oligômeros que se seguem terão uma estrutura linear, enquanto que a participação da porção secundária origina estruturas altamente ramificadas (GANDINI; LACERDA, 2015).

3.1.2.2. Isocianatos

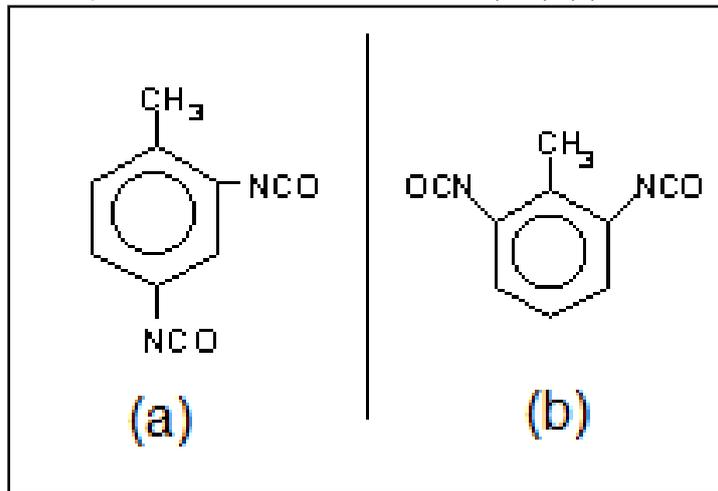
Os isocianatos são compostos químicos que possuem o grupo $N=C=O$ (NCO) que reage com compostos que possuam átomos de hidrogênio ativo, como os polióis, a água, os extensores de cadeia, etc. Todos os isocianatos usados comercialmente possuem no mínimo dois grupos funcionais. Deles, mais de 95% são aromáticos à base do diisocianato de tolueno - TDI (31%) e dos diferentes tipos de diisocianato de difenilmetano - MDI (66%). Outros isocianatos comerciais são os isocianatos alifáticos, como o diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de dicitclohexilmetano (HMDI), normalmente usados na forma de isocianatos modificados. Temos ainda os isocianatos especiais como, diisocianato de 1,5 naftaleno (NDI) usado em elastômeros sólidos e microcelulares de alto desempenho, diisocianato de bitolileno (TODI) usado em poliuretanos termoplásticos (TPU's) com propriedades superiores em altas temperaturas; e diisocianato de p-fenileno (PPDI) usado em PUs com propriedades dinâmicas e termomecânicas superiores (ISOCIANATOS).

Os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos, pois os grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, aumentam sua reatividade enquanto os doadores de elétrons a reduzem. Outro fator que influencia a reatividade desse grupamento é a ocorrência de impedimento estérico tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogênio ativo, provocando diminuição dessa propriedade (ISOCIANATOS).

3.1.2.2.1. Diisocianato de Tolueno

O diisocianato de tolueno apresenta diferentes isômeros estruturais mas os mais importantes comercialmente são 2,4 - TDI e 2,6 - TDI (Fig. 4). O 2,4 - TDI tem importância comercial em estado puro enquanto o 2,6 - TDI é vendido misturado com o 2,4 - TDI em diferentes proporções. O TDI é o segundo diisocianato mais importante no mercado, somente após o diisocianato de difenilmetano (MDI).

Figura 4. Estruturas químicas Diisocianato de Tolueno (TDI). (a) 2,4 - TDI e (b) 2,6 - TDI.



Fonte: InterBrasil S.A.

Nos diisocianatos que contêm ambos os grupos NCO no mesmo anel aromático a reatividade é dependente do efeito ativador do outro grupo substituinte. O decréscimo da reatividade é maior se um outro substituinte estiver presente em posição orto em relação ao segundo NCO. Com isso, quando o primeiro NCO reage o grupo NCO remanescente passa a ter a reatividade de um monoisocianato com um substituinte uretano, e o grupo uretano tem efeito ativador bem menor do que o grupo NCO na mesma posição. No TDI o grupo NCO na posição para reage muito mais rapidamente do que o NCO em posição orto. Na temperatura ambiente, se considerarmos como 100 a reatividade do grupo NCO na posição para do 2,4 TDI, a do grupo NCO em orto seria 12. No 2,6 TDI a do primeiro grupo NCO a reagir seria 56 e a do segundo cairia para 17. Todavia, quando a temperatura se aproxima de 100 °C, os efeitos estéricos são sobrepujados e ambas as posições têm reatividades próximas (ISOCIANATOS).

3.1.2.3. Aplicação Partículas de Poliuretano como revestimento orgânico

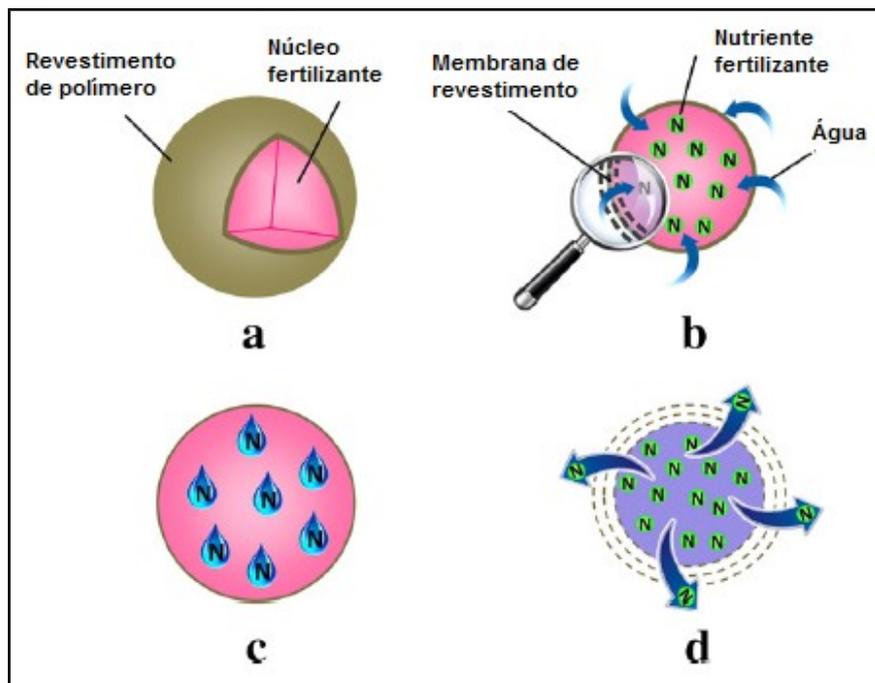
Devido ao alto grau de reticulação entre isocianatos e polióis, as resinas de poliuretano são uma das resinas mais amplamente utilizadas para revestimentos

orgânicos. Elas apresentam alta resistência química e boa resistência à corrosão. (ROSSI et. al., 2016).

Nos últimos anos, perfis de fertilizantes de liberação lenta (SRFs) revestidos com poliuretano à base de ureia, estão sendo amplamente utilizados, pois podem ser produzidos com um mínimo de revestimento e requer um procedimento relativamente simples para controlar a taxa de dissolução de nutrientes de fertilizantes, ao mesmo tempo que mantém a biodegradabilidade (MATHEWS; NARINE, 2010).

O mecanismo de liberação para os fertilizantes revestidos é denominado modelo de difusão multiestágio. De acordo com este modelo, após a aplicação do fertilizante revestido, a água de irrigação penetra no revestimento para se condensar no núcleo fertilizante sólido, seguido pela dissolução parcial dos nutrientes (Fig. 5). Em seguida, à medida que a pressão osmótica aumenta dentro da película, o grânulo, conseqüentemente, incha. E o núcleo fertilizante é liberado lentamente através da difusão a qual a força motriz pode ser uma concentração ou gradiente de pressão, ou uma combinação dos mesmos (AZEEM et. al., 2014).

Figura 5. Mecanismo de difusão de liberação controlada; (a) Núcleo fertilizante com revestimento polimérico, (b) Penetração da água no revestimento e no grânulo núcleo, (c) Dissolução do fertilizante e desenvolvimento da pressão osmótica, (d) Liberação controlada do nutriente através da membrana de revestimento inchada.



Fonte: AZEEM, B., et. al. (2014, p. 13).

3.2. PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

A indução eletromagnética é um método cada vez mais empregado para promover o aquecimento de materiais poliméricos e compósitos na última década. Entretanto, materiais poliméricos por si só, não promove essa conversão de energia devido à ausência de propriedades elétricas e magnéticas (BAYERL et. al., 2014). Portanto, este trabalho propõe a introdução de nanopartículas de magnetita a fim de promover o aquecimento para ativação da polimerização. A magnetita (Fe_3O_4), é uma das estruturas naturais de óxido de ferro, que apresenta propriedades magnéticas (DENG et. al., 2003) e possui variadas rotas químicas. A modificação da superfície das partículas de magnetita evita a aglomeração das mesmas, conseqüentemente permite o aquecimento uniforme do meio reacional.

3.2.1. Princípio da indução eletromagnética.

Para que o fenômeno de aquecimento por indução de materiais ocorra é necessário que estes sejam eletricamente condutores e tenham propriedades eletromagnéticas. Como os polímeros e o meio de reacional não carregam este inerente potencial é necessário a incorporação de espécies que possuem pelo menos uma dessas propriedades, já o compósito dependendo da carga adicionada, esta pode promover as propriedades eletromagnéticas necessária de modo a converter a energia do campo eletromagnético em calor (BAYERL et. al., 2014). Essa dinâmica de resposta da partícula quando empregado um campo magnético alternado, é governada principalmente por flutuações térmicas que ocorrem na partícula. O mecanismo de geração de calor por partículas magnéticas pode ser atribuído a perdas por histerese ou relaxação (de Néel ou Brown). No caso de partículas superparamagnéticas, que não apresentam histerese na curva de magnetização, o mecanismo ocorre exclusivamente por relaxação (KUMAR; MOHAMMAD, 2011).

Estes processos de relaxação podem ocorrer através de dois mecanismos distintos simultaneamente, a relaxação de Néel e a relaxação browniano (WANG; GU; YANG, 2005). A liberação de calor por relaxação de Néel está relacionada à rápida mudança de direção dos momentos magnéticos referente à estrutura cristalina do material, enquanto a liberação de calor por relaxação de Brown está relacionada ao atrito gerado pela rotação física das partículas no meio em que se encontram (KUMAR; MOHAMMAD, 2011).

É bem conhecido que o poder de aquecimento depende fortemente do parâmetro de campo magnético e da natureza dos materiais, como tamanho de partícula e distribuição de tamanho, constante de anisotropia, magnetização de saturação e modificação de superfície (WANG; GU; YANG, 2005). E as principais influências da instalação de indução originam-se da geometria da bobina, da energia elétrica aplicada e da corrente da bobina. Além disso, a frequência e a distância de acoplamento desempenham um papel importante (BAYERL et. al., 2014).

3.2.2. Magnetita

As nanopartículas superparamagnético de magnetita impõe uma dinâmica magnética bastante lenta, que permite a recuperação da remanência do material de forma bem controlada, quando aplicado um campo magnético alternado de alta frequência. Nesta situação, as nanopartículas magnéticas liberam energia, promovendo um aumento de temperatura localizado (BROLLO et al., 2016).

As nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro podem ser sintetizadas por diferentes rotas químicas: síntese por coprecipitação, reações de alta temperatura, reações em ambientes estéreis, reações sol-gel, decomposição de precursores organometálicos, métodos de polióis, etc. A técnica de coprecipitação é provavelmente a via química mais simples e eficiente para obter partículas magnéticas (LAURENT et. al., 2008).

No processo de coprecipitação, estão envolvidas duas etapas, na primeira etapa ocorre uma pequena explosão de nucleação quando a concentração da espécie atinge a supersaturação crítica e na segunda etapa, há um crescimento lento dos núcleos por difusão dos solutos à superfície do cristal. A principal vantagem do processo de coprecipitação é que uma grande quantidade de nanopartículas pode ser sintetizada. No entanto, o controle da distribuição de tamanho de partícula é limitado, porque apenas fatores cinéticos controlam o crescimento do cristal (LAURENT et. al., 2008).

3.2.3. Modificação da magnetita

Ambos os modelos Néel e Browniano ignoram a interação dipolo-dipolo entre as partículas magnéticas. Entretanto, em um estado aglomerado, a interação não pode ser omitida, uma vez que o comportamento de relaxamento seria restringido, o que faz o efeito de calor diminuir (WANG; GU; YANG, 2005).

Portanto, para produzir nanopartículas de óxido de ferro monodispersas, as duas etapas do processo de coprecipitação devem ser separadas, isto é, a nucleação deve ser evitada durante o período de crescimento (LAURENT et. al., 2008).

Neste contexto, estudos de tratamento superficial por tensoativos revelam que os valores da taxa de absorção específica (SAR) das partículas de magnetita aumentam consideravelmente. Esse fenômeno ocorre devido ao aumento da anisotropia superficial, ou seja, não há equivalência dos momentos magnéticos nas direções, como resultado da interação entre as partículas magnéticas e as moléculas orgânicas. Em princípio, o tensoativo aumenta a distância entre as partículas magnéticas adjacentes, evitando afetar o comportamento de relaxação pela aproximação das partículas magnéticas (WANG; GU; YANG, 2005).

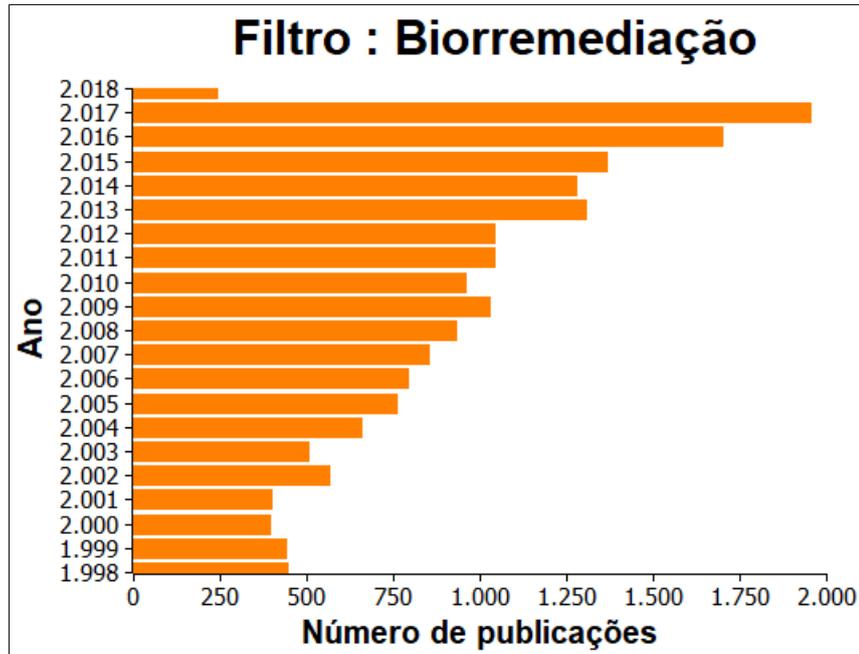
A adição de íons citrato no processo permite uma diminuição no diâmetro das nanopartículas, uma vez que as partículas estão mais dispersas. O efeito do citrato pode ser racionalizado por dois processos: a quelação de citrato com íons de ferro evitando a nucleação e a adsorção de citrato nos núcleos produzindo hidrólise, dessa forma inibindo o crescimento dos núcleos. Esta adsorção na superfície do óxido é baseada numa troca de ligantes onde os grupos hidroxilo de superfície são substituídos pelo ânion adsorvido (BEE; MASSART; NEVEU, 1995).

3.3. BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação é uma técnica desenvolvida desde 1940. Contudo, só ganhou popularidade nos Estados Unidos no final dos anos de 1980, devido ao famoso derramamento de óleo do Exxon Valdez em 1989, em Prince William Sound, Alasca. Deste momento em diante, a biorremediação foi apontada como uma tecnologia ambiental com uma série de aplicações, incluindo tratamento de solos, degradação de resíduos perigosos e limpeza de derramamento de óleo (HOFF, 1993).

Nos últimos 20 anos a técnica de biorremediação permanece entre o interesse científico (Fig. 6), devido à sua ampla aplicação e benefícios causados ao meio ambiente.

Figura 6- Bibliometria na plataforma Science Direct, usando o filtro “bioremediation” realizada em novembro de 2017.



Fonte: Plataforma Science Direct

A biorremediação é vista como uma técnica para acelerar o processo de biodegradação natural das amostras contaminadas principalmente por hidrocarbonetos. Com isso, são usados microrganismos para desintoxicar ou remover poluentes devido às suas diversas capacidades metabólicas, transformando os contaminantes ambientais em produtos finais inofensivos (água, CO₂, sais inorgânicos, biomassa microbiana e outros subprodutos que podem ser menos perigosos do que os materiais originais) (HOFF, 1993; ABDULSALAM et. al., 2011; SINGH et. al., 2017).

O sucesso da recuperação ambiental por meio da biorremediação é alcançado se as condições ambientais permitirem tanto o crescimento quanto a atividade microbiana. Permitindo os microrganismos degradarem os contaminantes de forma permanente, sem deixar quaisquer efeitos tóxicos adversos de longo prazo no ambiente (LIM; LAU; POH, 2016). Porém, se utilizado de forma inadequada ou tendo suas peculiaridades ignoradas pode desequilibrar o ecossistema e danificar o meio ambiente (CONAMA, 2014).

Todavia, esta técnica apresenta algumas vantagens, como boa relação custo-benefício, respeito pelo ambiente, simplicidade em tecnologia e conservação de textura e características do solo (ABDULSALAM et. al., 2011).

3.3.1. Métodos de Biorremediação

Existem dois métodos principais que auxiliam no processo de biorremediação, que são bioaumento e bioestímulo.

3.3.1.1. Bioaumento

Bioaumento é utilizado visando a melhora do desempenho do processo pela adição de população microbiana ao local contaminado. Estes microrganismos produzem atividades catabólicas específicas, que aumentam a taxa de biodegradação (ABDULSALAM et. al., 2011). Em outras palavras, esta técnica preconiza a adição de microrganismos capazes de crescer metabolizando os contaminantes presentes no local (SHEPPARD et. al., 2014). Dessa forma, a escolha dos microrganismos (fisiologia e atividade metabólica) é um fator importante para alcançar uma boa eficiência de degradação (BOOPATHY, 2004).

3.3.1.2. Bioestímulo

Bioestímulo envolve o ajuste de parâmetros ambientais. Para isso, faz uso de fertilizantes, biosurfactantes ou biopolímeros, que estimulariam o crescimento dos microrganismos (LIM; LAU; POH, 2016). Esse processo identifica e ajusta certos fatores físico-químicos, tais como temperatura do solo, pH, teor de umidade, teor de nutrientes, etc. Estes ajustes permitem aumentar a taxa de biodegradação dos contaminantes pelos microrganismos indígenas no local afetado. Quando os fatores citados são ajustados de forma adequada, a biodegradação do contaminante ocorre com taxas apreciáveis e satisfatórias (ABDULSALAM et. al., 2011; SHEPPARD et. al., 2014).

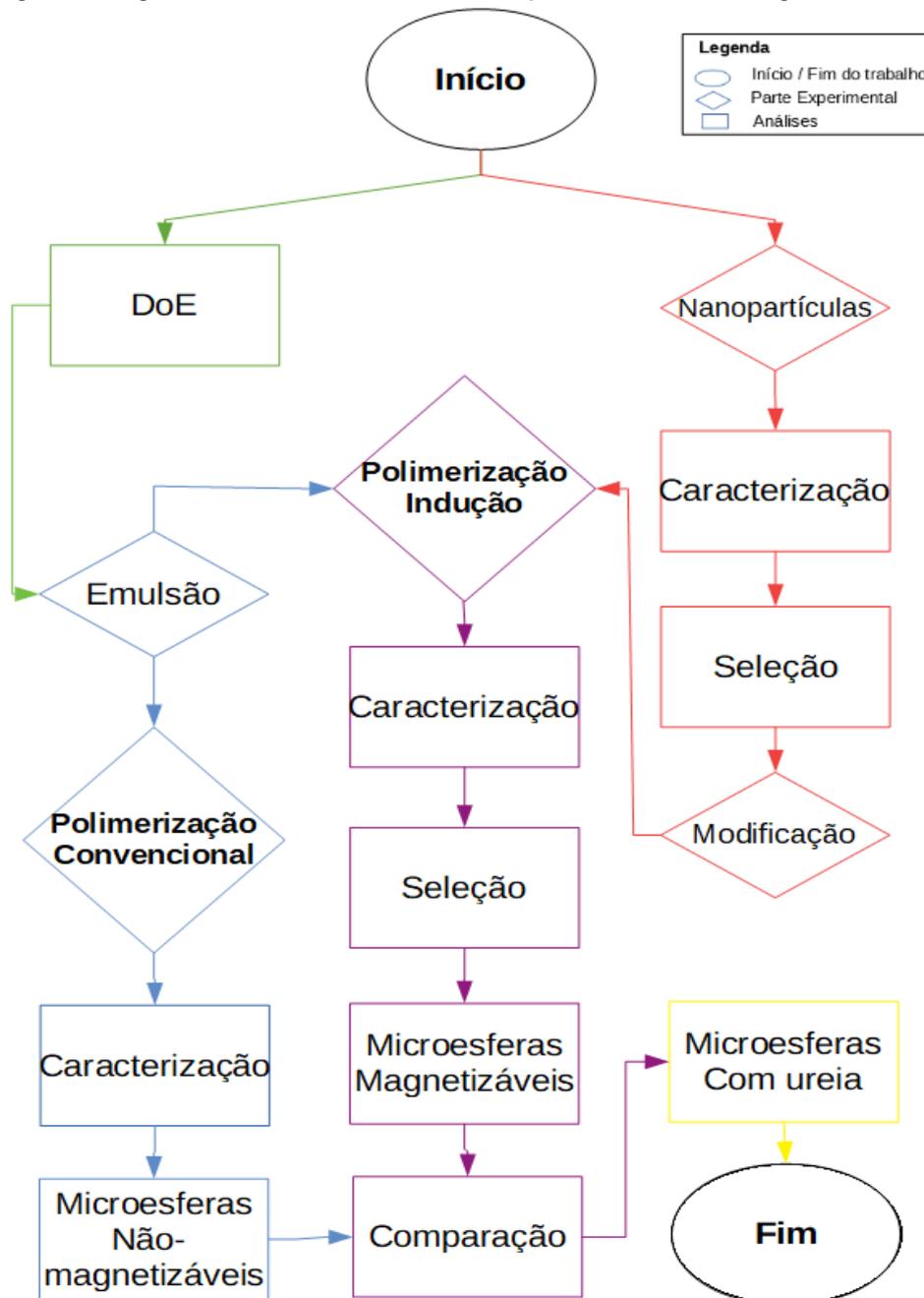
Portanto, segundo a literatura, a polimerização via emulsão inversa de partículas de poliuretano carregado com ureia é um método adequado para obter microesferas com distribuição de tamanho monodispersa. Essas microesferas podem ser aplicadas como sistema de biorremediação, por meio da bioestimulação em locais contaminados por materiais orgânicos. Além disso, a polimerização ativada por indução eletromagnética é um método que tem ganho espaço no aquecimento de polímeros. Entretanto, este método de aquecimento necessita de materiais com propriedades eletromagnéticas que promova o relaxamento do momento magnético durante a magnetização, permitindo a conversão de energia e, conseqüentemente, o aumento da temperatura do sistema. A nanopartícula

de magnetita apresenta diversas vantagens, como facilidade de síntese, é ambientalmente amigável, além de desempenhar o papel de partícula magnética.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Essa sessão tem por finalidade descrever os procedimentos experimentais utilizados no preparo e caracterização das partículas magnéticas e poliméricas realizadas nesse trabalho, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Diagrama de Blocos contendo as etapas realizadas ao longo do trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

DoE = Planejamento de experimentos (*Design of Experiments*).

4.1. SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DA MAGNETITA

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas de acordo com o procedimento apresentado por Laurent et. al. (2008), empregando o método de coprecipitação. A modificação da superfície com citrato de sódio foi realizada conforme o método de Bee et al. (1995).

4.1.1. Materiais

Os reagentes utilizados nestas etapas estão especificados na Tabela 3. Estes foram usados conforme recebido, ou seja, sem nenhum tratamento extra.

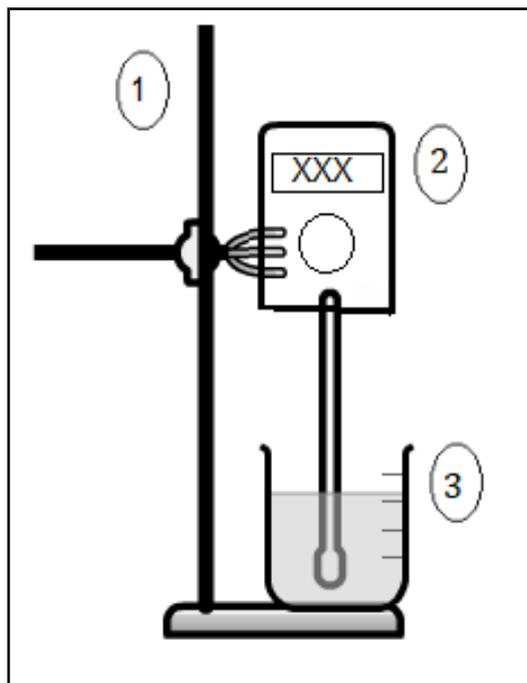
Tabela 3. Reagentes utilizados na síntese e modificação da magnetita.

Reagente	Fórmula Molecular	Fornecedor
Água deionizada	H ₂ O	LaBioS
Cloreto férrico hexahidratado com grau PA - ACS	FeCl ₃ .6H ₂ O	Dinâmica Química Contemporânea
Hidróxido de potássio	KOH	ISO FAR
Sulfato ferroso heptahidratado com grau PA	FeSO ₄ .7H ₂ O	Vetec Química Fina
Citrato de sódio tribásico dihidratado com grau PA - ACS	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	Vetec sigma- aldrich

Fonte: Elaborado pelo autor

A unidade experimental utilizada para a síntese e modificação das partículas magnéticas foi a mesma e está ilustrada na Figura 8, sendo a estrutura da unidade detalhada a seguir:

Figura 8. Unidade experimental de preparo e modificação da magnetita.



Fonte: Elaborado pelo autor

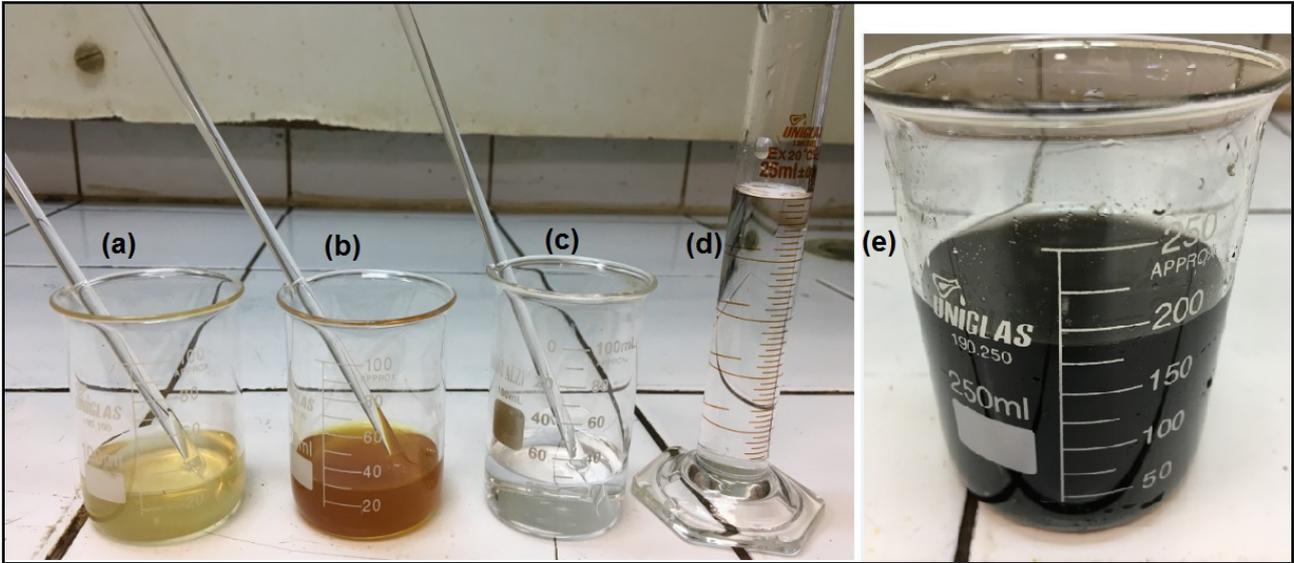
1. Suporte universal com garra, para sustentar e alinhar o sistema agitador-becker.
2. Agitador mecânico (IKA Werke) com haste de aço inox e impelidor fixo.
3. Becker 250 mL

4.1.2. Metodologia

Síntese da magnetita

Foram preparadas 2 (duas) soluções aquosas, a primeira com 25 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25M) e a segunda com 25 mL de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,25M), ambas em água deionizada. Estas foram misturadas e submetidas à agitação mecânica, na rotação de 600 rpm e à temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados 25 mL de água ionizada e após 10 min, 20 mL de solução aquosa de KOH (2M) induzindo a formação de um precipitado preto (magnetita) por alcalinização do meio. A solução resultante foi mantida em agitação mecânica por 30 min. Após o preparo das nanopartículas foi recolhido 1 mL de suspensão para as devidas caracterizações (análise termogravimétrica e distribuição de tamanho). Todas as soluções são mostradas na Figura 9.

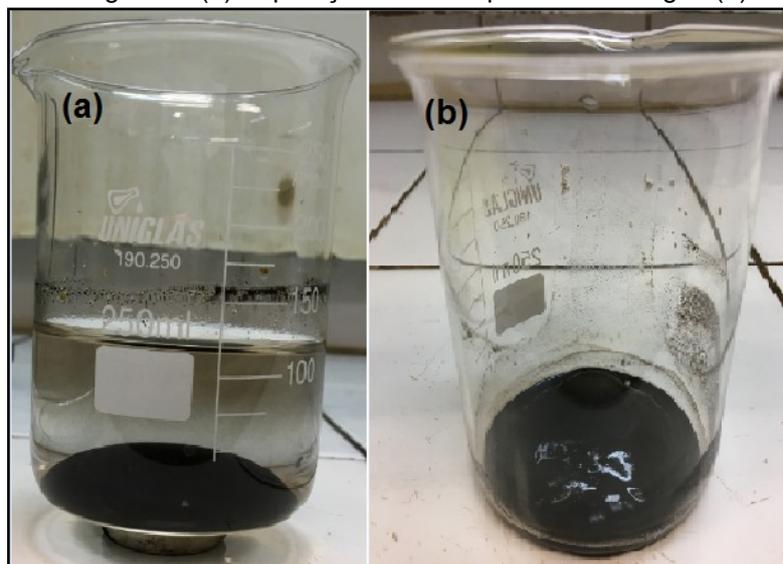
Figura 9. Soluções para o preparo da magnetita. (a) Solução de sulfato ferroso (b) Solução de cloreto férrico (c) Solução de hidróxido de potássio (d) Água deionizada (e) Suspensão de Magnetita.



Fonte: Elaborado pelo autor

A suspensão de magnetita foi posta sobre um ímã para que ocorresse a separação das fases (Fig. 10). O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado com água deionizada, até que o sobrenadante apresentasse pH neutro. A magnetita, já purificada, foi ressuspensa em 95 mL de água deionizada e posteriormente modificada.

Figura 10. Neutralização da magnetita. (a) Separação das nanopartículas da água (b) Magnetita Precipitada.



Fonte: Elaborado pelo autor

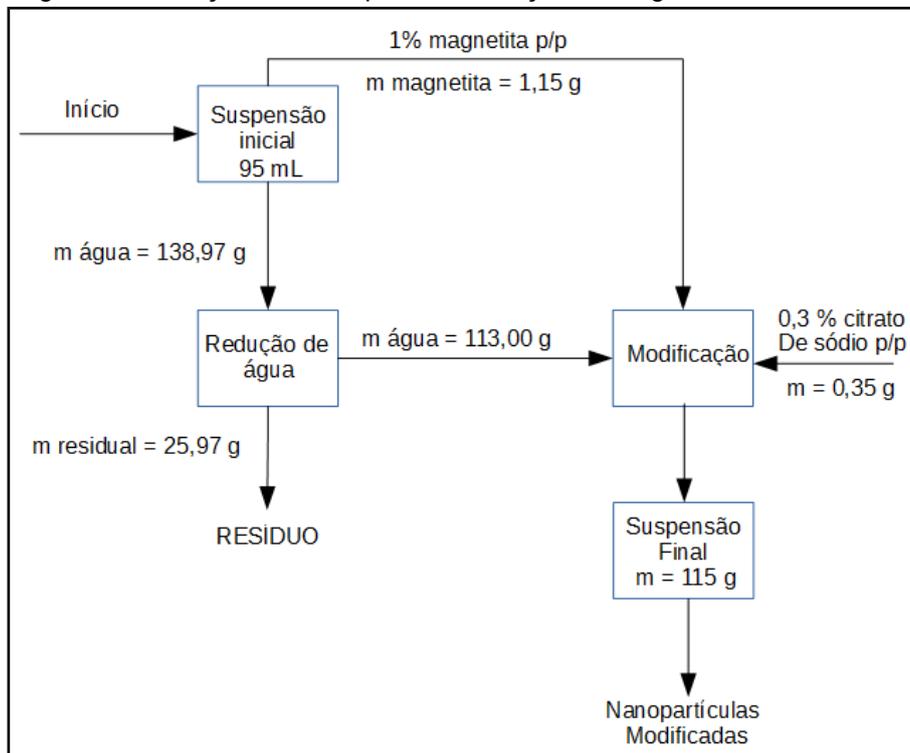
Modificação da magnetita

Com o auxílio do TGA (Q500 - TA instruments) foi possível estimar a massa de nanopartículas por volume (Eq. 3) com base na massa de suspensão adicionada no porta-amostras do equipamento e porcentagem do resíduo da amostra, uma vez que as nanopartículas não degradam na faixa de temperatura analisada.

$$m_{\text{nanopartículas}} = m_{\text{inicial}} * \% \text{resíduo} \quad (\text{Eq. 3})$$

Sabendo que a porcentagem mássica de nanopartículas na suspensão foi de 0,82% (0,24 mg), com este resultado foi calculado a quantidade de reagentes necessária para modificar 95 ml de suspensão (Figura 11). De modo a obter 0,3 % p/p de citrato de sódio, e 1,0 %p/p de material magnético (APÊNDICE B).

Figura 11. Balanço de Massa para modificação da magnetita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A suspensão foi submetida e mantida em agitação mecânica a 850 rpm por 2 h. Após a modificação, foi recolhido 1 mL de suspensão das nanopartículas para as devidas caracterizações (análise termogravimétrica e distribuição de tamanho). Posteriormente, as nanopartículas foram lavadas 3 vezes com glicerina e mantidas suspensas em 95 mL de glicerina.

4.2. PREPARO DA EMULSÃO INVERSA

O preparo da emulsão A/O é um procedimento comum para as duas etapas de polimerização, aquecimento convencional e indução eletromagnética.

4.2.1. Materiais

Os reagentes utilizados nestas etapas estão especificados na Tabela 4. Estes foram usados conforme recebido, ou seja, sem nenhum tratamento extra.

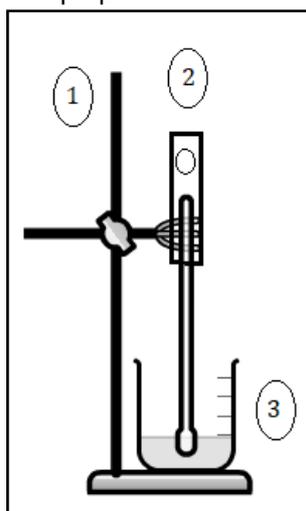
Tabela 4. Reagentes utilizados no preparo da emulsão inversa.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedor
Glicerina com grau PA - ACS	$C_3H_8O_3$	Vetec Química Fina
Parafina Líquida	C_nH_{2n+2} ($n > 20$)	Reagen
Span 80 ®	$C_{24}H_{44}O_6$	Sigma - Aldrich
Ureia P.A.	CH_4N_2O	Vetec sigma-aldrich

Fonte: Elaborado pelo autor

A unidade experimental utilizada para o preparo da emulsão inversa está ilustrada na Figura 12, sendo a estrutura da unidade detalhada a seguir:

Figura 12. Unidade experimental de preparo da emulsão inversa de glicerina em parafina.

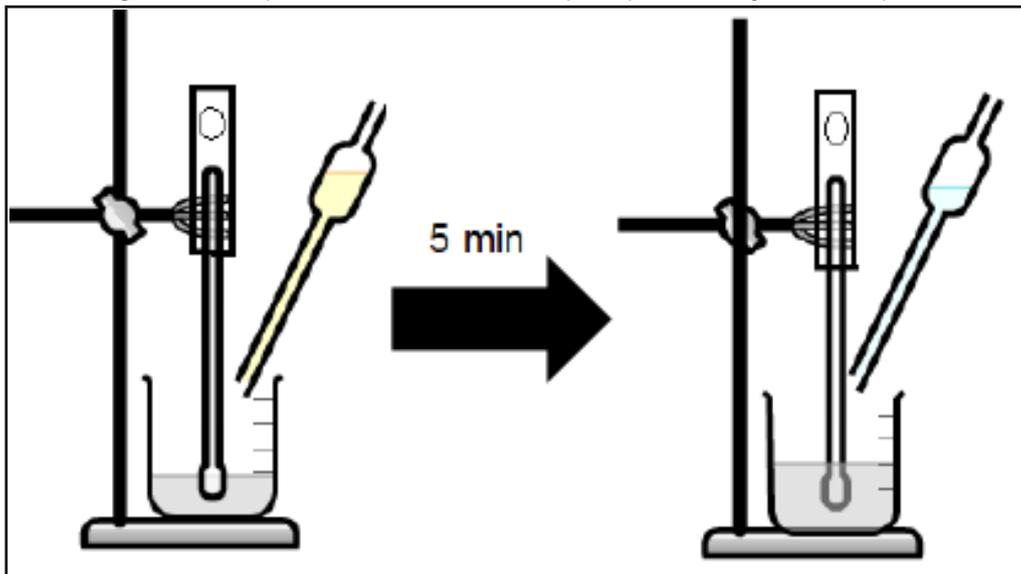


Fonte: Elaborada pelo autor.

1. Suporte universal com garra, para sustentar e alinhar o sistema ultraturrax-becker.
2. Ultraturrax (IKA T10 basic) com haste S10N-10G
3. Becker 100 mL

No preparo do PU puro, a parafina líquida (fase contínua) é submetida ao cisalhamento do ultraturrax, agitação n° 5, e em seguida o tensoativo Span 80® é gotejado, para formar as micelas onde ocorrerá a polimerização na fase contínua. Após 5 min a glicerina (fase dispersa) também é gotejada na parafina líquida de modo a facilitar a homogeneização. E após a adição da glicerina o sistema permanece em agitação por 10 min (Fig. 13).

Figura 13. Preparo da emulsão inversa para polimerização do PU puro.

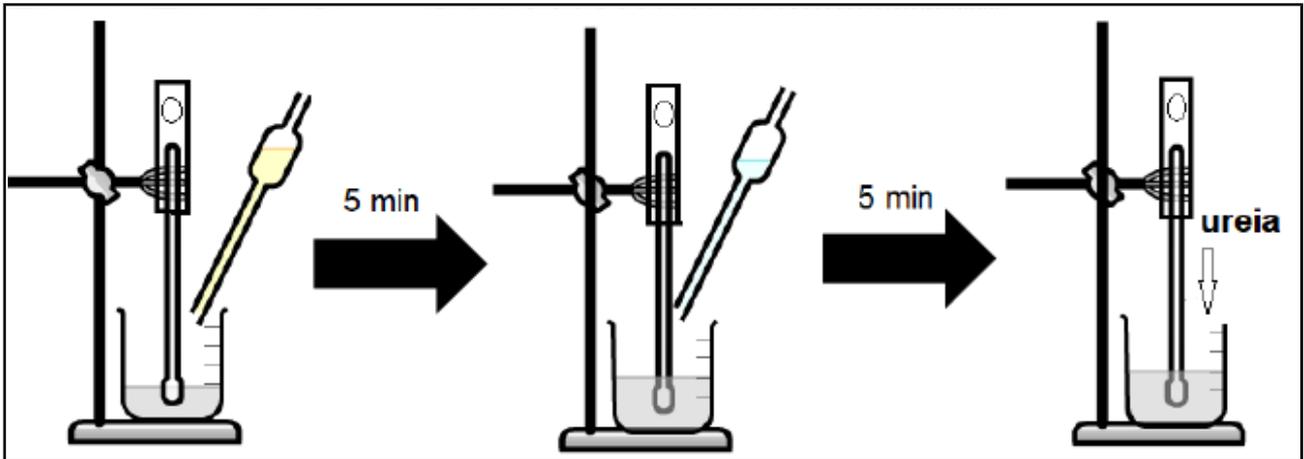


Fonte: Elaborado pelo autor

No preparo do PU carregado com ureia, a ureia em pó é adicionada após 5 min da adição da glicerina. Uma vez que a ureia tem maior afinidade com a fase dispersa, esta tende a migrar para dentro da glicerina, e após a polimerização, permanecerá retida na matriz polimérica (ver Tabelas 6 - 9). O sistema permanece em cisalhamento por mais 5 min até que o ultraturrax é desligado (Fig. 14). No total são utilizados 15 min tanto para o preparo da emulsão do PU puro, quanto para o preparo do PU carregado com ureia.

Vale ressaltar que para a etapa de polimerização via indução eletromagnética a glicerina está carregada com magnetita modificada com citrato de sódio. A quantidade de nanopartículas presente na emulsão também foi determinada por análise termogravimétrica, possibilitando calcular a quantidade de magnetita por volume utilizando (Eq. 3). Conhecendo a porcentagem mássica de nanopartículas na nova suspensão, 0,59% (0,19 mg) (APÊNDICE A), foi possível estimar a quantidade de magnetita presente em cada concentração da fase dispersa utilizada nas reações (Tabela 5).

Figura 14. Preparo da emulsão inversa para polimerização do PU carregado com ureia.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5. Massa de nanopartículas presente em diferentes concentrações da fase dispersa.

Concentração da fase dispersa (%)	v glicerina (mL)	M magnetita (mg)
3%	0,29	2,755
5%	0,49	4,655
7%	0,70	6,650

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3. SÍNTESE DO POLIURETANO

Como mostrado na Figura 6, a síntese das partículas poliméricas foi dividida em duas etapas, a primeira consistiu na preparação de microesferas não magnetizáveis (via aquecimento convencional) e a segunda de microesferas magnetizáveis (via indução eletromagnética).

4.3.1. Material

Os reagentes utilizados nestas etapas estão especificados na Tabela 6. Estes foram usados conforme recebido, ou seja, sem nenhum tratamento extra.

Tabela 6. Reagentes utilizados na síntese de PU

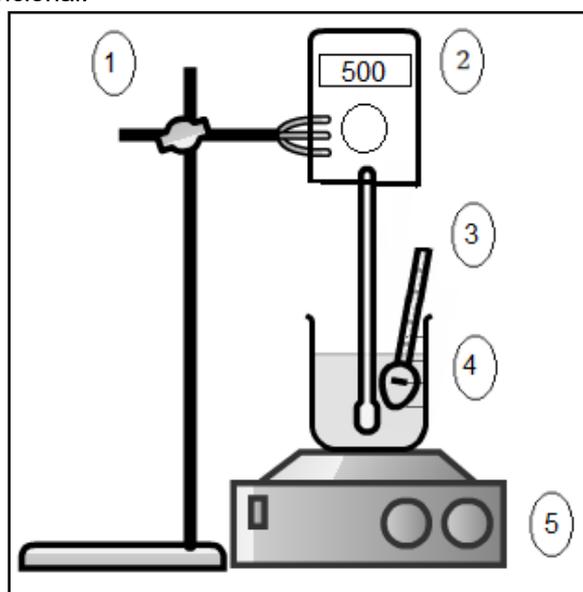
Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedor
Diisocianato de tolueno (TDI)	$C_9H_6N_2O_2$	Doação Reduc
Heptano (mistura de isômeros) com grau PA	C_7H_{16}	Vetec sigma - aldrich
Octoato de estanho	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_2Sn$	Sigma - Aldrich

Fonte: Elaborado pelo autor

A unidade experimental utilizada para síntese das microesferas de PU puro e PU carregado com ureia foi a mesma, diferenciando de acordo com a etapa analisada (polimerização via aquecimento convencional ou via indução eletromagnética) e estão ilustradas nas Figuras 15 e 16, sendo a estrutura de cada etapa detalhada a seguir:

Etapa 1 - Polimerização via aquecimento convencional

Figura 15. Unidade experimental de preparo das microesferas de poliuretano e poliuretano carregado com ureia via aquecimento convencional.



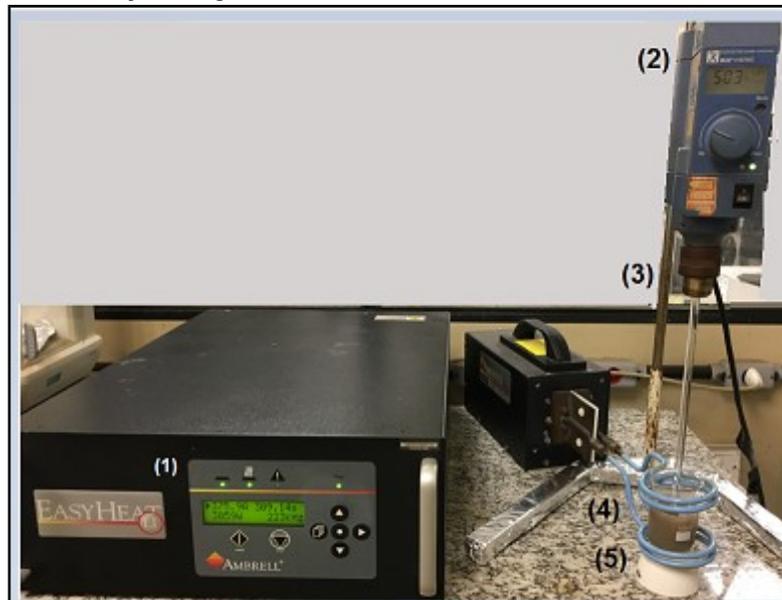
Fonte: Elaborado pelo autor

1. Suporte universal com garra, para sustentar e alinhar o sistema agitador-becker.
2. Agitador mecânico (IKA Werke) com haste de aço inox e impelidor fixo.
3. Termômetro
4. Becker 250 mL

5. Placa de aquecimento (Fisatom – modelo 753A)

Etapa 2 – Polimerização via Indução magnética

Figura 16. Unidade experimental de preparo das microesferas de poliuretano e poliuretano carregado com ureia via indução magnética.



Fonte: Elaborado pelo autor

1. Indutor magnético (Easy Heat Ambrell L4) – LaBioS (IMA/UFRJ)
2. Agitador mecânico (IKA Werke) com haste de vidro e impelidor fixo.
3. Suporte universal com garra, para sustentar e alinhar o agitador.
4. Becker 100 mL
5. Cadinho de porcelana como suporte

4.3.2. Metodologia

Etapa 1 – Polimerização via aquecimento convencional

Após o preparo da emulsão inversa, o sistema foi transferido para um becker de 250 mL, onde foi submetido à agitação mecânica, na rotação de 500 rpm, e aquecimento. Ao atingir 80 °C TDI e octoato de estanho, segundo monômero para a formação do poliuretano e catalisador, respectivamente, foram adicionados e o sistema permaneceu nessas condições por 3 h. Foram preparados microesferas de PU carregado com 0% e 3% de ureia em relação a quantidade de monômeros, onde o primeiro sistema corresponde ao PU puro. As proporções utilizadas no preparo das partículas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7. Proporção mássica dos reagentes utilizados no preparo das partículas de PU puro e PU carregado com ureia via aquecimento convencional.

Emulsão A/O			
Fases	Reagentes	Massa (%)	
		0% ureia	3% ureia
Fase Contínua (95%)	Parafina	93,00	93,00
	Span 80 ®	2,00	2,00
	Catalisador	0,03	0,03
Fase Dispersa (5%)	TDI	3,67	3,57
	Glicerina	1,30	1,26
	Ureia	0,00	0,14
	Total	100	100

Fonte: Elaborado pelo autor.

Etapa 2 – Polimerização via Indução Magnética

Após o preparo da emulsão inversa, o sistema é submetido à agitação mecânica, rotação de 500 rpm, e a diferentes campo magnético e tempo, conforme plano fatorial Box – Behnken (Tabelas 8 e 9).

Tabela 8. Planejamento fatorial Box - Behnken com triplicata no ponto central.

Exp	Tempo	Corrente Elétrica	[Fase dispersa da emulsão]
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 9. Parâmetros referentes ao planejamento fatorial Box - Behnken.

Condições	Tempo (min)	Corrente elétrica (A)	[Fase dispersa da emulsão]
-1	10	376	3
0	15	565	5
1	20	752	7

Fonte: Elaborado pelo autor

As proporções mássicas referentes as três concentrações utilizadas no plano fatorial para o preparo das partículas encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10. Proporção mássica dos reagentes utilizados no preparo das partículas de PU puro via indução magnética.

Fases	Reagentes	Emulsão A/O – 3:97	Emulsão A/O – 5:95	Emulsão A/O – 7:93
		Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)
Fase Contínua	Parafina	95,00	93,00	91,00
	Span 80 ®	2,00	2,00	2,00
Fase Dispersa	Catalisador	0,03	0,03	0,03
	TDI	2,20	3,67	5,15
	Glicerina	0,77	1,30	1,82
	Total	100	100	100

Fonte: Elaborado pelo autor.

A emulsão A/O na concentração de 3% de fase dispersa, também foi sintetizada carregada com ureia contendo as seguintes proporções (Tabela 11).

Tabela 11. Proporção mássica dos reagentes utilizados no preparo das partículas de PU carregado com 3% e de ureia via indução magnética.

Fase	Reagentes	Massa (%)
		3% ureia
Fase Contínua (97%)	Parafina	95
	Span 80 ®	2
Fase Dispersa (3%)	Catalisador	0,03
	TDI	2,13
	Glicerina	0,75
	Ureia	0,09
	Total	100

Fonte: Elaborada pelo autor

4.4. CARACTERIZAÇÃO

A seguir serão apresentados as técnicas de caracterização e os procedimentos de preparo das amostras para a realização das análises.

4.4.1. Porcentual de rendimento

O rendimento porcentual foi calculado como a razão entre a massa de partículas obtida no final do processo e a massa total dos reagentes (fase dispersa da emulsão) iniciais adicionadas, incluindo a massa de ureia. O cálculo do rendimento está indicado na Equação 4.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa das partículas obtido}}{\text{Massa inicial de reagentes} + \text{massa de ureia}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

4.4.2. Espectrometria de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As partículas poliméricas (PU puro, PU carregado com ureia, PU carregado com magnetita e PU carregado com magnetita e ureia) foram homogenizadas em KBr, na proporção de 3:97 de polímero e KBr. Posteriormente, a mistura foi prensada por 10 min na prensa (4350L – Carver), formando uma pastilha de KBr e polímero com massa de 100 mg. As pastilhas foram analisadas no espectrofotômetro (Frontier – PerkinElmer), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 20 varreduras e resolução 4 cm^{-1} . Objetivando a comprovação da formação do PU e a incorporação da ureia e magnetita, através da observação das bandas características de cada componente.

4.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Nanopartículas de Magnetita

A fim de estimar a quantidade de material magnético nas dispersões as nanopartículas de Fe_3O_4 dispersas em água deionizada foram analisadas utilizando o método rampa de aquecimento no TGA (Q500 - TA instruments) antes da modificação da superfície com o tensoativo citrato de sódio. E também após a dispersão em glicerina.

Uma quantidade de 20 μL de amostra foi adicionada no porta-amostra de platina, e submetida a aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}$ a 700 $^{\circ}\text{C}$, na taxa de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. E fluxo de Nitrogênio como gás de arraste, na vazão de 40 mL/min para a balança e 60 mL/min para a amostra.

Microesferas de Poliuretano puro e Poliuretano carregado com ureia

O equipamento TGA (Q500 - TA instruments) também foi utilizado para verificar a estabilidade térmica das microesferas poliméricas de PU puro, PU carregado com ureia, PU carregado com magnetita e PU carregado com magnetita e ureia. Além de comprovar a presença da magnetita na polimerização via indução magnética.

Uma pequena amostra, variando entre 13 mg – 18 mg foi adicionada no porta-amostra de platina, e submetida a aquecimento de 20 °C a 700 °C, na taxa de 20 °C/min. Foi usado fluxo de Nitrogênio como gás de arraste, na vazão de 40 mL/min para a balança e 60 mL/min para a amostra.

4.4.4. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (NMR) baixo campo

O espectrômetro MARAN Ultra 0,54 T (Oxford Instruments) foi utilizado para analisar o tempo de relaxação e interação entre o material polimérico, fertilizante e material magnético das partículas de PU puro, PU carregado com ureia, PU carregado com magnetita e PU carregado com magnetita e ureia. Os testes foram realizados na frequência de 23,4 MHz, com sonda de 18 mm à temperatura de 30 °C, com duração de pulso de 90° de 7,5 μ s.

4.4.5. Difração de Raios-X (XRD)

As amostras de PU puro, PU carregado com ureia, PU carregado com magnetita e PU carregado com magnetita e ureia, na forma de pó, foram submetidas a difração de raios-X do difratômetro (MiniFlex - Rigaku), visando analisar a incorporação do fertilizante e da partícula magnética por meio da cristalinidade desses materiais. As análises foram feitas em ângulo 2θ de 2° a 80°, com passo de 0,05°, utilizando radiação $K\alpha$ de Cu, comprimento de 1,5418 Å.

4.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras na forma de pó foram fixadas ao porta-amostra por uma fita adesiva de carbono, e metalizadas com ouro a 0,6 mBar, 30 mA por 150 s, no Sputter coater (SCD 005 – BAL-TEC).

A microscopia das amostras poliméricas foi realizada com Tabletop Microscope (TM 3030 Plus - Hitachi), com tensão de aceleração igual a 15 kV. Visando analisar a

morfologia e superfície das amostras de PU puro, PU carregado com ureia e PU carregado com magnetita e ureia. Além de estimar o tamanho das partículas.

4.4.7. Distribuição de tamanho de partículas

Nanopartículas de Magnetita

A suspensão contendo as nanopartículas de magnetita foi submetida a um ciclo de 9 min no sonificador (Ultrassom – Unique) com potência de 99 Hz para melhorar a dispersão da amostra, antes e após a modificação da superfície com citrato de sódio.

Em seguida 10 µL da suspensão foi dispersa em 1 mL de água destilada na cubeta de quartzo para ser analisada pela técnica de espalhamento de luz, no analisador de partículas Zetasizer Nano ZS (Malvern), com índice de refração igual a 1,7, em triplicata.

Microesferas de Poliuretano puro e Poliuretano carregado com ureia

Para estimar o tamanho das partículas poliméricas foi utilizado o Software ImageJ.

4.4.8. Determinação da Força magnética

A força magnética das nanopartículas de magnetita utilizadas na etapa da polimerização via indução magnética foi medida utilizando a unidade experimental conforme a Figura 17 (SOUZA JR *et al.*, 2010), onde uma balança analítica foi adaptada com um eletroímã na parte superior e este acoplado a um amperímetro na parte externa através de dois fios, que permitem a passagem da corrente elétrica.

Figura 17. Unidade Experimental de medição da força magnética

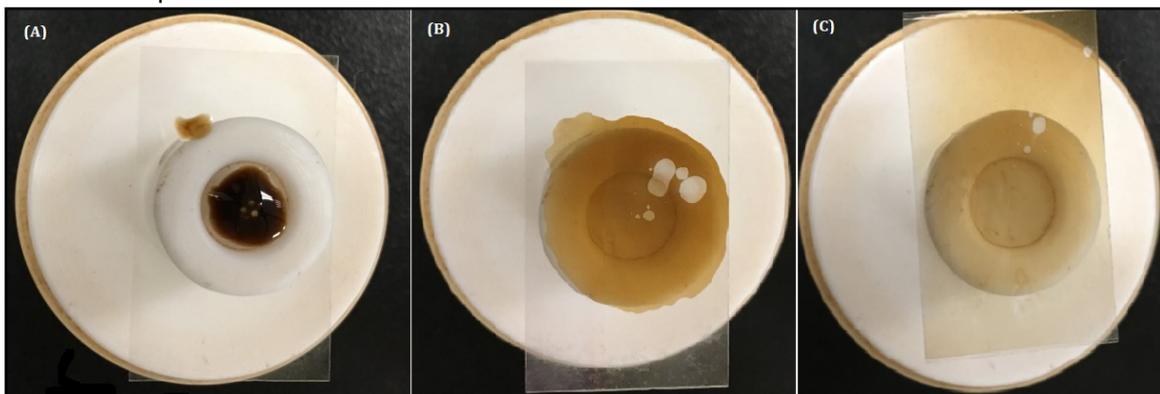


Fonte: Elaborado pelo autor

Uma alíquota de 15 μL foi disposta entre duas lâminas de vidro (Fig. 18) e posta sobre o porta-amostra na balança analítica. A corrente elétrica do amperímetro foi variada de 0,00 A à 0,90 A, com intervalos de 0,05. Com o aumento da corrente elétrica, o eletroímã atrai as partículas magnéticas presentes no porta-amostra. Com isso ocorre variação da massa da amostra detectada pela balança, e através da massa deslocada pelo eletroímã é possível calcular a força magnética das partículas normalizadas pela quantidade de magnetita presente no teste conforme a Equação 5.

$$\text{Força magnética} = \frac{\text{massa}_{\text{deslocada}} * \text{aceleração}}{\text{massa magnetita em } 15 \mu\text{L}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Figura 18. Preparo da amostra para o teste de força magnética. (a) Adição da amostra sobre a lâmina de vidro (b) Amostra disposta entre duas lâminas de vidro antes do teste (c) Amostra disposta entre duas lâminas de vidro após do teste.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.4.9. Determinação da Fração gel

A verificação da fração de gel, ou fração insolúvel, das microesferas de PU puro e PU carregado com ureia foi medida comparando a alteração de massa das amostras, antes e depois de serem imersos em uma mistura contendo tolueno e água na proporção de 20:80 com volume total de 250 mL durante 48h. Após a imersão, toda parte solúvel, que não estava reticulado, foi removido através de papel de filtro. Após a secagem para a remoção dos solventes da superfície das amostras, calculou-se a fração de gel teórica das amostras utilizando a Equação 6. Entretanto para saber a fração gel teórica de polímero foi necessário descontar a quantidade de ureia adicionada no preparo das partículas de PU carregado com ureia, uma vez que a ureia é solúvel em água e será carregada pela mistura. Para as amostras de PU puro o valor referente a massa de ureia foi considerado zero, O teste foi conduzido em triplicata para todas as amostras.

$$\text{Fração de Gel Teórica (\%)} = \frac{\text{Massa da amostra após imersão no solvente}}{(\text{Massa da amostra antes da imersão} - \text{Massa de ureia})} \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

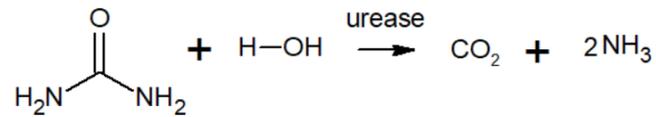
4.4.10. Análise estatística

A análise estatística dos resultados foi feita usando o programa Statistica StatSoft, Inc. (2001), versão 10. Na análise de variância pela ANOVA existe um parâmetro estatístico denominado *p-level*, que permite avaliar quais fatores e se suas interações são estatisticamente relevantes. Quando os valores do *p-level* para cada um dos fatores e interações são menores ou iguais a 0,05, estes são considerados estatisticamente significantes e quando são maiores que 0,05, os fatores e interações não apresentam relevância estatística.

4.4.11. Liberação de Ureia

Para quantificar a ureia liberada foi utilizado o kit ureia 500 DOLES, sistema enzimático para dosagem da ureia no soro, plasma e urina. Sendo neste caso adaptado de forma a acompanhar a quantidade de ureia liberada das partículas poliméricas previamente preparadas. O kit é composto pelo reagente 1 (mistura de Salicilato de Sódio 60 mmol, Nitroprussiato de Sódio 3,4mmol e EDTA dissódico 1,35 mmol, sob forma de pó), reagente 2 (Hipoclorito de Sódio 0,120 mol/L e Hidróxido de Sódio 3,75 mol/L), urease (contém um mínimo de 6.000 U.I de Urease e estabilizantes em solução de Glicerol 0,5 M) e solução padrão (solução de Ureia 80 mg/dL).

A determinação enzimática da ureia ocorre de acordo com a reação a seguir:



Em meio alcalino, na presença de salicilato, Nitroprussiato de Sódio e hipoclorito, os íons amônios reagem dando origem a um composto cromógeno azul esverdeado. A intensidade da cor formada é diretamente proporcional à concentração da ureia na amostra analisada.

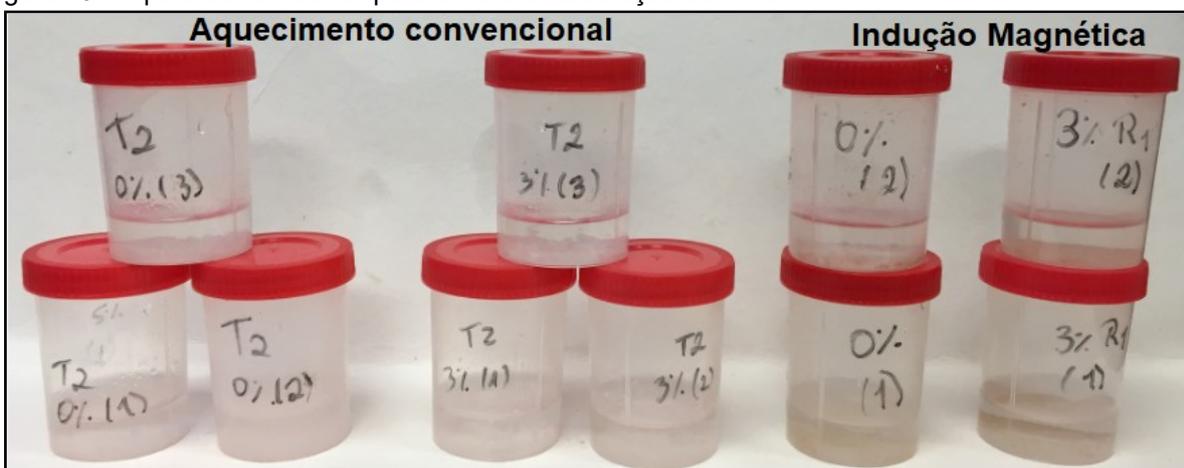
Preparo das soluções

Os reagentes 1 e 2 foram diluídos em água destilada em balões volumétricos, preparando 500 mL de solução para cada reagente. A urease e a solução padrão foram utilizadas conforme recebido.

Preparo das amostras

Foram preparadas duas dispersões com 47,5 mg de partículas de PU puro (0% de ureia) e PU carregado com 3% de ureia (14,3 mg de ureia) em 10 mL de água, para as amostras obtidas da polimerização ativada por indução magnética e duas dispersões nas mesmas concentrações para amostras da polimerização ativada por aquecimento convencional (Fig. 19).

Figura 19. Preparo das amostras para o teste de Liberação de ureia.



Fonte: Elaborado pelo autor

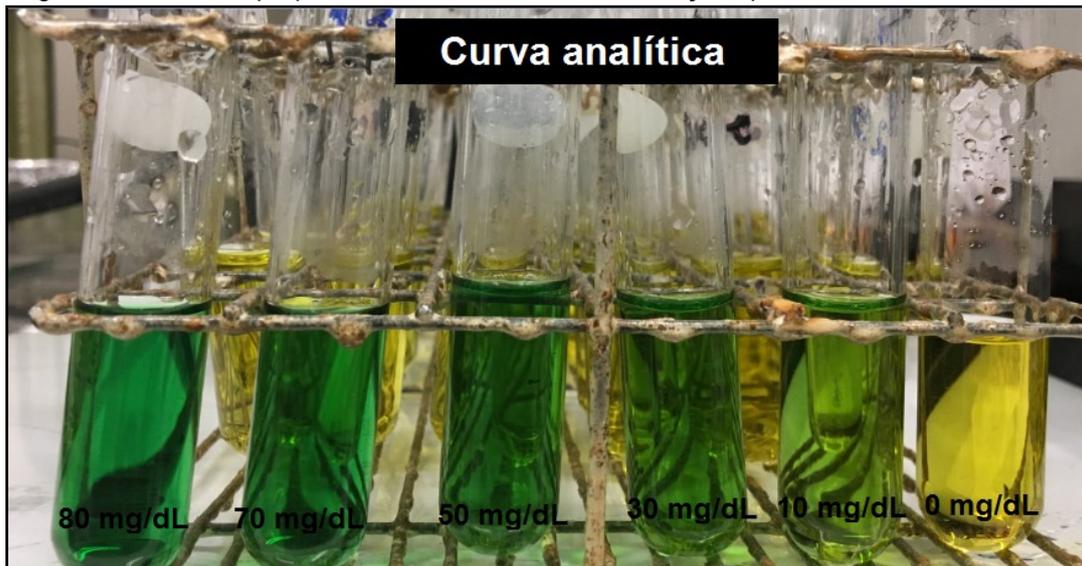
Metodologia

- Curva analítica

Foi recolhido alíquotas nos volumes 2,5 μL , 7,5 μL , 12,5 μL , 17,5 μL e 20 μL , da solução padrão disponibilizada pelo kit. E essas alíquotas foram transferidas para tubos de ensaio que também receberam 2 mL da solução do reagente 1 e 2 gotas de urease. Os tubos foram submetidos a banho maria à 37 °C por 5 min. Após esse tempo os tubos foram retirados do banho maria e 2 mL do reagente 2 foi adicionado. Os tubos foram novamente submetidos a banho maria à 37 °C por mais 5 min. E finalmente a absorbância das amostras (Fig. 20) foram lidas no espectrofotômetro (Varian - Cary), no comprimento de ondas de 600 nm. Também foi utilizado um tubo de ensaio contendo 20 μL de água destilada e os demais reagentes como branco.

Os volumes supracitados correspondem às concentrações de 10 mg/dL, 30 mg/dL, 50 mg/dL, 70 mg/dL e 80 mg/dL da solução padrão quando diluída nos demais reagentes. Possibilitando obter a curva analítica (APÊNDICE H).

Figura 20. Amostras preparadas em diferentes concentrações para fazer a curva analítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

- Amostras

O mesmo procedimento foi utilizado para análise das dispersões previamente preparadas. Salvo que foi recolhida alíquotas de 20 μL de cada dispersão e transferidas

para tubos de ensaio. Também foi utilizado um tubo de ensaio contendo 20 μL de água destilada e os demais reagentes como branco.

A primeira alíquota retirada foi considerada o tempo zero, e no decorrer do tempo, novas alíquotas foram retiradas nos tempos de 3h, 6h, 24h, 27h e 48h para acompanhar o perfil de liberação. O teste das partículas do aquecimento convencional foi realizado em triplicata e das partículas da indução magnética em duplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A presente sessão reúne as caracterizações dos materiais obtidos por meio das metodologias detalhadas no tópico anterior. Com o intuito de tornar o entendimento mais claro e permitir discussões específicas, o tópico foi dividido em três subtópicos. No primeiro foram abordados discussões referentes à modificação da superfície das partículas magnéticas e a força dessas partículas. No segundo foram discutidos os resultados do planejamento fatorial Box-Behnken e feita a seleção da melhor condição obtida. E por último foi realizada a comparação dos resultados da polimerização ativada por indução magnética com as reações ativadas por aquecimento convencional, incluindo o teste de liberação de ureia como promissor sistema de biorremediação.

5.1. PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

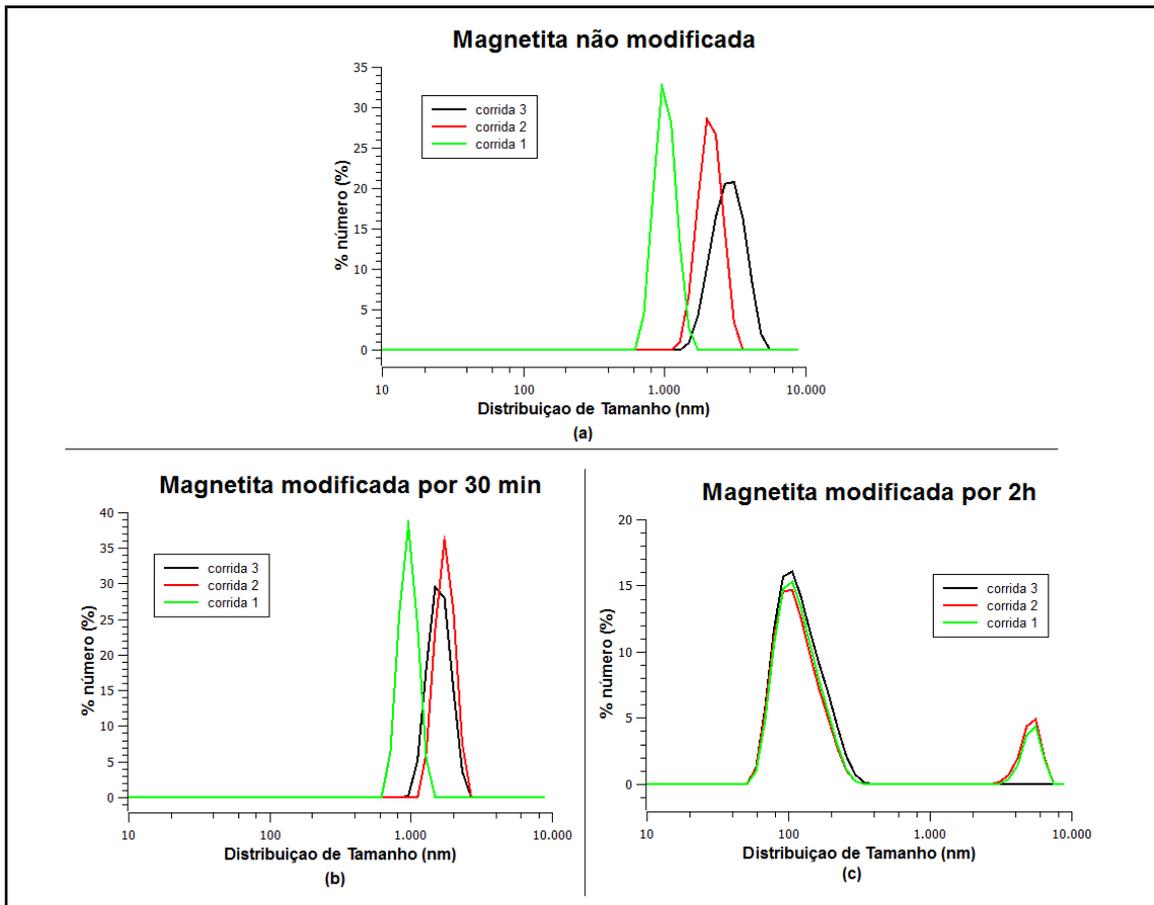
Nesta sessão será discutido os principais resultados obtidos da primeira etapa do trabalho. Foi analisado o efeito da modificação da superfície da magnetita com citrato de sódio sobre a distribuição de tamanho e também foi analisada a força magnética das partículas.

5.1.1. Efeito da modificação na estabilidade e distribuição de tamanho das partículas.

Foi observado que a modificação da magnetita com o surfactante citrato de sódio diminuiu o tamanho das partículas magnéticas, devido à aderência desse surfactante à superfície das partículas, impedindo que estas se aglomerassem conforme foi observado por Bee *et al.* (1995). A Figura 21 mostra que as partículas de magnetita não modificadas apresentam alta instabilidade durante a realização do teste, uma vez que a medida foi realizada em triplicata e os resultados das corridas para a mesma amostra apresentaram distribuições de tamanho diferentes devido à aglomeração e precipitação das partículas, embora fossem estatisticamente iguais, visto a interseção entre as distribuições. Para as

partículas não modificadas, foi observado aumento da largura de distribuição e estas partículas apresentaram diâmetro médio de $2,0\ \mu\text{m}$. A análise das partículas modificadas por 30 min mostra que houve um suave decréscimo na instabilidade, uma vez que as distribuições das corridas 2 e 3 não foram discrepantes como das partículas não modificadas, portanto apresentaram um leve aumento na distribuição de tamanho em relação a corrida 1. Por outro lado, ocorreu diminuição do diâmetro médio para $1,4\ \mu\text{m}$. A análise das partículas modificadas por 2 h mostra que o sistema permaneceu estável durante a medição, com as três corridas da triplicata apresentando distribuição de tamanho equivalente que se sobrepunha. Também foi possível observar que houve uma grande redução do diâmetro em relação as outras análises, apresentando o diâmetro médio de $557\ \text{nm}$, apesar desse valor não ser o valor do tamanho médio real das partículas, uma vez que uma pequena fração de partícula se aglomeraram e formaram uma pequena distribuição próximo a $10\ \mu\text{m}$, influenciando no cálculo do tamanho médio. Essa fração de partículas foi responsável pelo aumento do diâmetro médio calculado, pois é facilmente notável que a maior população das partículas encontra-se ao redor de $100\ \text{nm}$.

Figura 21. Distribuição de tamanho de magnetita (a) não modificada, (b) modificada por 30 min e (c) modificada por 2 h.



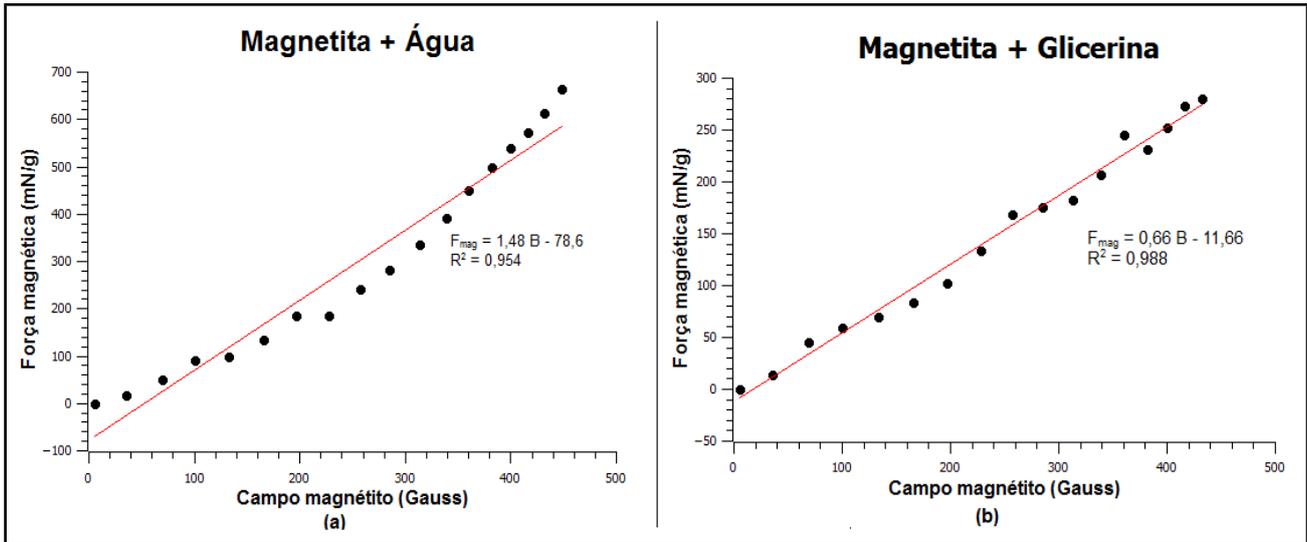
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2. Determinação da Força Magnética

A Figura 22 mostra a variação da força magnética sob diferentes campos. Pode-se observar elevada resposta de força magnética com o aumento do campo magnético, demonstrando as nanopartículas de magnetita como um material propício para vetorização por gradientes de campo magnético.

A redução da força magnética dispersa em glicerina (280 mN/g), em relação ao mesmo sistema disperso em água (664 mN/g), pode ser explicada pelas consecutivas lavagens com glicerina para retirar toda água contida no sistema para evitar qualquer traço de água durante a polimerização. Logo, parte do material magnético foi carregado durante as lavagens fazendo com que o sistema ficasse mais diluído, ocasionando a redução da força medida. Portanto a magnetita utilizada para promover a polimerização apresenta força magnética de 280 mN por grama da dispersão a @448G.

Figura 22. Força magnética das nanopartículas de magnetita (a) dispersa em água e (b) dispersa em glicerina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2. PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes e se deseja medir os efeitos ou influências de cada variável na resposta de um processo (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Com isso foram analisadas três variáveis (tempo, corrente elétrica e concentração da fase dispersa da emulsão) de modo a obter a melhor condição para a polimerização do poliuretano ativada por indução magnética. O planejamento fatorial Box-Behnken foi escolhido porque permite construir superfícies de respostas evitando o uso de todas as variáveis nos níveis máximos simultaneamente. Isso permite minimizar condições degradantes para o produto final, reduz o número de experimentos e permite a construção de superfícies de resposta. O planejamento aqui proposto necessita de 12 combinações diferentes para o conjunto dos experimentos. Além disso, o erro experimental foi inferido via triplicata feita no ponto central. Assim, o planejamento fatorial totalizou 15 experimentos, os quais foram nomeados de Exp 1 - Exp 15.

Nesta seção foram realizadas as discussões da síntese do poliuretano conforme o planejamento fatorial Box – Behnken, por meio da caracterização dos produtos por FTIR, TGA, XRD, NMR e Grau de reticulação. E em seguida, foi analisada a melhor condição obtida para a síntese do PU e o carregamento desse polímero com ureia via indução magnética.

5.2.1. Síntese do Poliuretano

A Figura 23 mostra os produtos obtidos a partir de cada condição fornecida pelo planejamento fatorial. Durante as reações foi observado que algumas condições apresentaram problemas operacionais, como aglomeração das partículas resultando na formação de blocos ao redor da haste do agitador, dificultando o término da reação. Essa limitação operacional influenciou consideravelmente na forma do produto e no rendimento da reação.

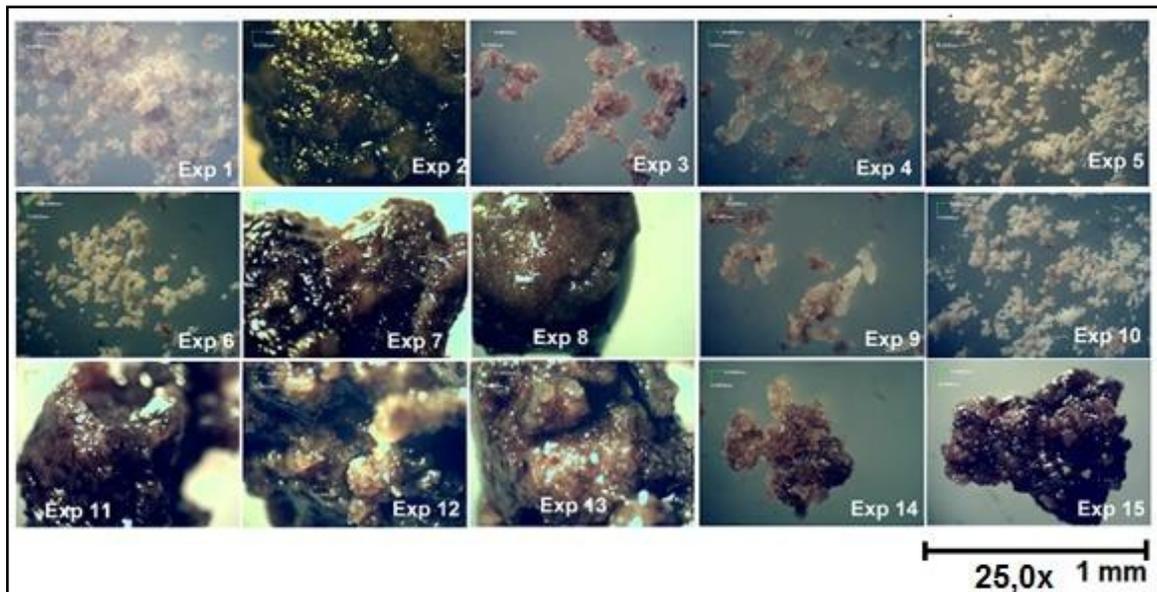
Figura 23. Amostras de PU puro obtidos conforme Planejamento Fatorial.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 24 mostra a microscopia óptica dos produtos e a Tabela 12 as características observadas a partir das imagens.

Figura 24. Microscopia óptica das partículas de PU.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 12. Características das partículas de PU observadas pela microscopia óptica.

Experimento	Aspecto Visual		Superfície		Distribuição de Tamanho	
	Pó	Aglomerados	Lisa	Rugosa	Homogêneo	Heterogêneo
1	X			X	X	
2		X		X		X
3	X	X		X	X	
4	X	X		X	X	
5	X			X	X	
6	X			X	X	
7		X		X		X
8		X	X		N	N
9	X	X		X	X	
10	X			X	X	
11		X	X		N	N
12		X		X	N	N
13		X		X		X
14		X		X		X
15		X		X		X

Fonte: Elaborado pelo autor

N = não aplicável

Com esses resultados foi possível observar que a concentração da fase dispersa da emulsão foi determinante na forma do produto. A concentração de 3% (menor

concentração) permitiu a formação de um pó fino (Exp 5, 6, 9 e 10), entretanto, devido à baixa resolução da microscopia óptica não foi possível identificar a morfologia das partículas. O aumento da concentração favoreceu a aglomeração das partículas, tanto que na concentração de 5% foi observado partículas na forma de pó e uma massa aglomerada (Exp 1, 2, 3 e 4). Enquanto na concentração de 7% foi observado somente uma massa aglomerada (Exp 7, 8, 11 e 12).

Os rendimentos das reações estão apresentados na Tabela 13 abrangendo uma faixa razoavelmente grande, variando de 48,71% a 90,04%. Sendo o rendimento da triplicata nos pontos centrais de $(55,26 \pm 12,65)\%$.

Tabela 13. Rendimentos da síntese de poliuretano via indução magnética conforme Planejamento Fatorial.

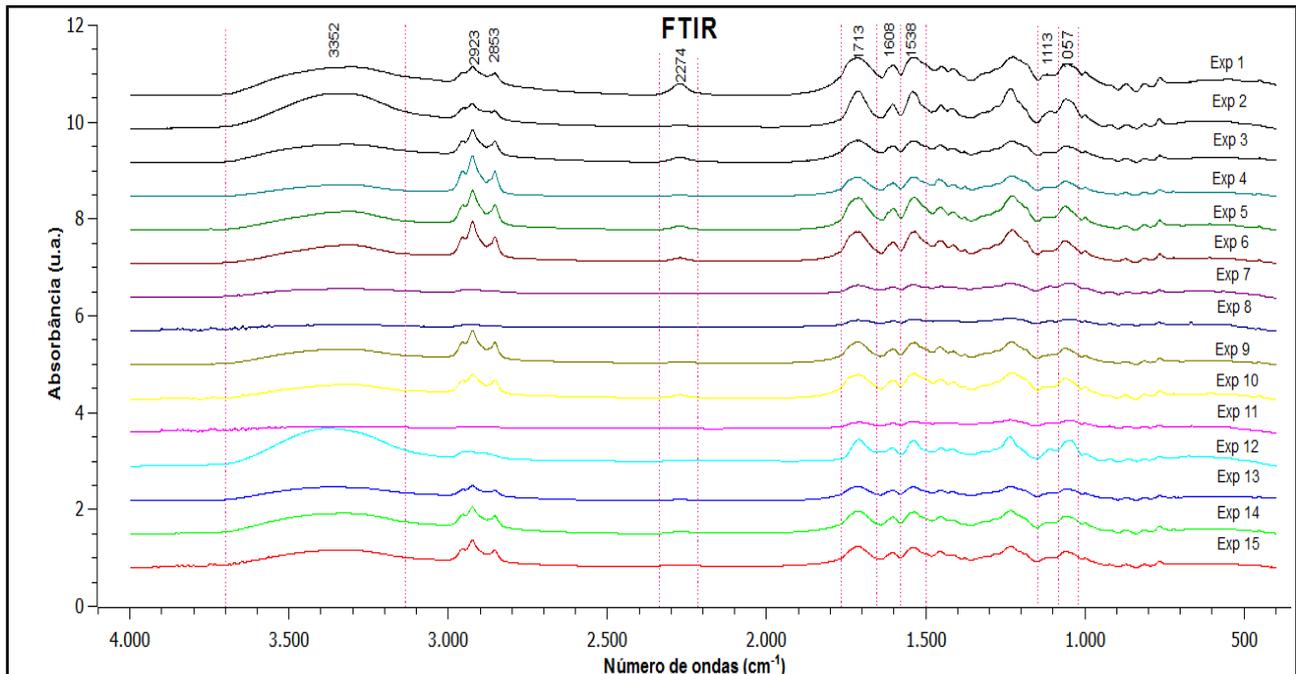
Exp	Rendimento (%)	Exp	Rendimento (%)	Exp	Rendimento (%)
1	80,95	6	75,41	11	48,71
2	64,59	7	57,40	12	51,10
3	84,49	8	65,49	13	49,70
4	58,10	9	78,67	14	59,70
5	90,04	10	66,17	15	56,39

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2. Espectrometria de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da análise de FTIR das partículas de PU são mostrados na Figura 25, e é apresentado mais detalhadamente no APÊNDICE D. Esses resultados mostram que todas as amostras apresentaram os mesmos tipos de vibração molecular, entretanto, pode-se observar que há uma grande variação em relação à intensidade das bandas. Analisando por grupo de concentração da fase dispersa (APÊNDICE D), os produtos das reações com concentração de 3%, apresentaram um perfil de intensidade das bandas mais uniforme, assim como as amostras da concentração de 7%, entretanto, com uma discrepância no Exp 12, que apresentou maior intensidade que todas as outras amostras dessa mesma concentração. Enquanto os produtos das reações com concentração de 5% tiveram maior variação de intensidade, um em relação ao outro dessa mesma concentração, assim como as amostras do ponto central.

Figura 25. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier das amostras obtidas via indução magnética.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como as pastilhas de KBr de todas as amostras foram preparadas na mesma concentração, esse resultado sugere que as amostras que tiveram maior intensidade no comprimento de ondas de 1700 cm^{-1} (carbonila do poliuretano) e menor intensidade em 2270 cm^{-1} (isocianato livre) apresentam maior formação do PU.

É importante ressaltar que as amostras com concentração de 7% foram as únicas em que a banda de NCO desapareceu, como nessa concentração a quantidade de nanopartículas no meio reacional também é maior, sendo esta dispersa na glicerina. Podemos afirmar que essa concentração fornece a quantidade de calor necessária para polimerização total. Por outro lado, a estabilidade da emulsão não foi suficiente, visto que ocorreu aglomeração das partículas, como observado nas micrografias apresentadas anteriormente.

Outra observação importante é que não foi possível identificar a presença das nanopartículas de magnetita nos espectros acima, provavelmente por sua baixa concentração. Entretanto, a formação do PU pode ser comprovada pela identificação das bandas do polímero, Estas bandas foram selecionadas e estão identificadas na Tabela 14.

Tabela 14: Principais bandas do FTIR para PUs.

Grupos Funcionais	Comprimento de ondas (cm ⁻¹)	Modo vibracional
-N-H uretano	3450-3300	Estiramento
-C-H olefínico	2929	Estiramento assimétrico
-C-H olefínico	2857	Estiramento simétrico
N=C=O isocianato	2270	Estiramento assimétrico
C=O uretano	1740-1700	Estiramento assimétrico
C-C anel aromático uretano	1600	Estiramento
-C=N e -N-H isocianato	1530 e 1250	Deformação angular "wagging"
C-O-C	1100	Estiramento simétrico

Fonte: Hong e Park, 1999; Yeganeh e Mehdizadeh, 2004.

5.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Todas as amostras de poliuretano apresentaram padrões semelhantes de degradação térmica, já que a estrutura básica química de todas as amostras de PU permaneceram semelhantes. Existem cinco pontos de inflexão, com destaque para quatro pontos de inflexão máximo. O primeiro em torno de 270 °C com maior taxa de degradação, referente à conversão do polímero para grupos de cadeias principais de uretano e éster; o segundo e o terceiro ponto de inflexão, comparativamente fraco, em cerca de 350 °C e 400 °C, correspondente à fragmentação avançada da cadeia formada nos primeiros estágios de decomposição, bem como a reação secundária de desidrogenação e gaseificação, e a decomposição das cadeias carbônicas formada nas etapas anteriores (MONDAL; MARTIN, 2012). E com exceção das amostras do Exp 1, 4 e 6, todas as demais apresentaram uma segunda taxa de degradação em torno de 200 °C, podendo se estender até 241 °C. Segundo GRASSIE e ZULFIQAR (1978), a degradação nessa faixa de temperatura corresponde ao desaparecimento da banda de uretano N-H a 3330 cm⁻¹, entretanto essa degradação é referente as cadeias de polímero mais flexíveis.

Além destes, todas as amostras apresentaram uma primeira taxa de degradação que variou de 48 ° a 129 °C. Essa degradação está associada à perda de massa correspondente ao solvente e monômeros remanescentes no polímero.

Todas às temperaturas supracitadas correspondem as temperaturas dos picos da DTG da curva de degradação dos experimentos e estão mostradas na Tabela 15.

Tabela 15. Temperaturas de degradação térmica dos segmentos do PU.

Exp.	1° T_{deg} (°C)	T_{máx 1} (°C)	T_{máx 2} (°C)	T_{máx 3} (°C)	T_{máx 4} (°C)
1	46	-	272	357	424
2	129	235	280	349	409
3	67	210	276	362	406
4	78	-	242	368	412
5	49	197	277	371	418
6	48	-	272	361	413
7	116	214	278	351	402
8	92	206	276	350	448
9	68	235	275	347	405
10	51	241	275	364	412
11	107	210	277	359	451
12	106	211	278	348	429
13	69	222	278	354	408
14	70	212	273	359	-
15	120	218	278	353	437

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 16 mostra a média das temperaturas de degradação do ponto central.

Tabela 16. Média das temperaturas de degradação térmica dos segmentos do PU.

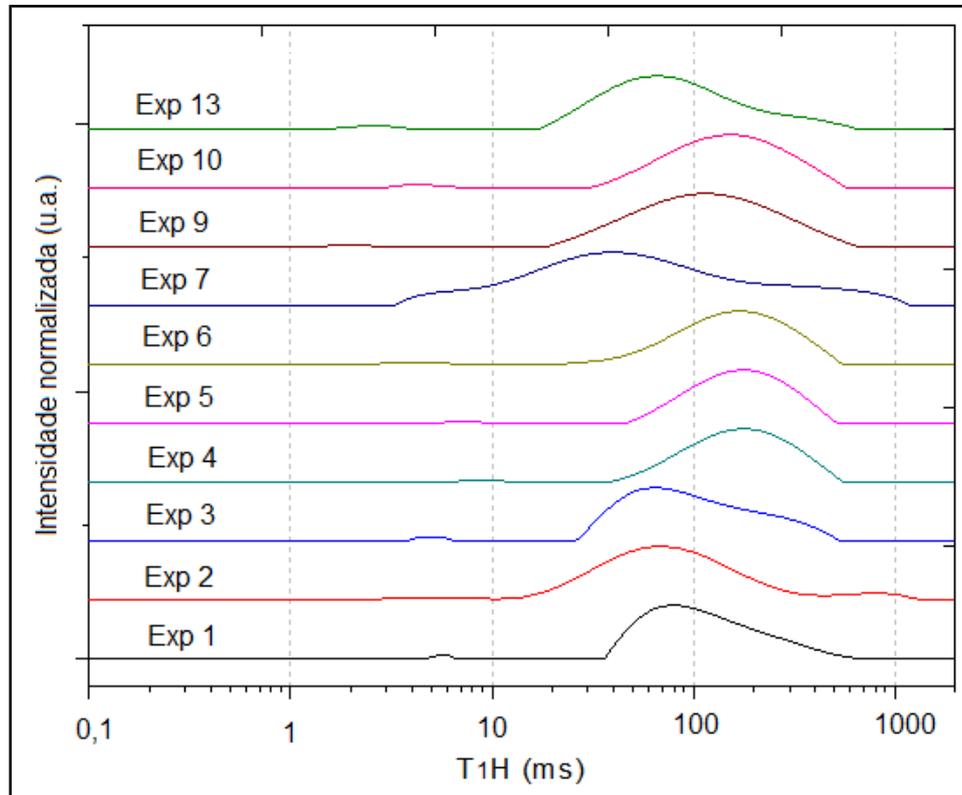
	1° T_{deg} (°C)	T_{máx 1} (°C)	T_{máx 2} (°C)	T_{máx 3} (°C)	T_{máx 4} (°C)
Média	86,33±72,39	219,33±12,50	276,33±7,17	355,33±7,91	422,5±50,91

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.4. Ressonância magnética (RMN) de baixo campo

A medida de T_{1H} mostrou que a introdução da magnetita associada às condições das reações influenciaram consideravelmente na heterogeneidade do produto (Fig. 26).

Figura 26. Curvas de distribuição de tempos de relaxação T_{1H} .



Fonte: Elaborado pelo autor

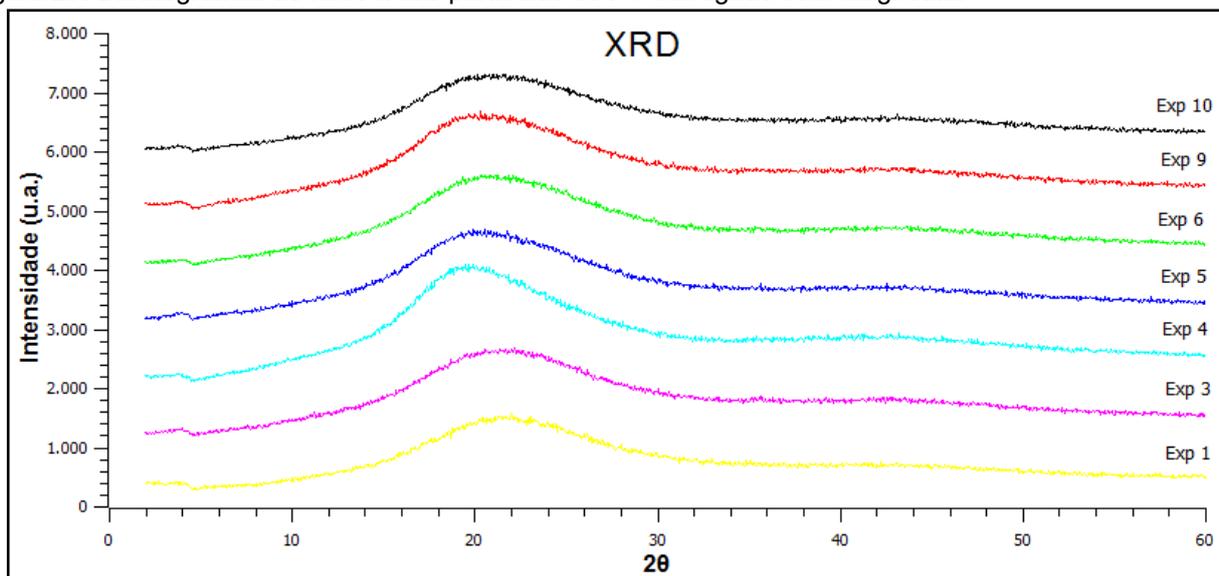
Pode-se observar que as amostras das reações realizadas a baixa concentração (Exp 5, 6, 9 e 10) embora apresentasse a base dos domínios bem alargada, caracterizando a heterogeneidade do material, possuem um perfil bem definido de relaxação, de 46 a 541 ms para as amostras dos Exp 5 e 6, 20 a 622 ms para o Exp 9 e 30 a 586 ms para o Exp 10, e todas essas amostras apresentam o pico do domínio em tempo de relaxação próximos ou equivalentes, que indica que esses materiais possuem mesma rigidez. Enquanto as amostras das reações realizadas à concentração intermediária (Exp 1, 2, 3 e 4) apresentaram além da heterogeneidade elevada, perfil de relaxações diferentes de acordo com o tempo de reação e corrente elétrica aplicada. A condição com perfil mais definido foi a reação que ocorreu com tempo e intensidade da corrente elétrica elevada (Exp 4) com intervalo de relaxação entre 47 e 499 ms. O que indica que esse material possui maior rigidez que os demais produtos desse grupo, devido ao maior tempo de relaxação. Já as amostras das reações realizadas na

concentração mais alta, só foi possível analisar o produto do Exp 7, que apresentou heterogeneidade mais elevada que todos os outros produtos, com intensidade de relaxação diferentes entre 3 e 1229 ms. Os outros produtos não foram possíveis de realizar a análise, devido à limitação em relação a quantidade de amostra requerida, que era superior à quantidade de amostra disponível. No ponto central, foi feita a análise do Exp 13, que apresentou intervalo de relaxação entre 18 e 661 ms com maior intensidade de relaxação entre 18 a 203 ms, ou seja, relaxação dos segmentos de maior mobilidade.

5.2.5. Difração de Raios-X (XRD)

Por essa análise foi possível observar apenas as amostras na forma de pó devido à limitação do equipamento. Foi observado que as amostras apresentaram apenas o halo amorfo referente ao poliuretano em torno de $2\theta = 20^\circ$ (Fig. 27) comprovando a polimerização. Entretanto, não foi possível identificar a presença da magnetita devido à baixa concentração de material magnético utilizado.

Figura 27. Difratogramas de raios-x das partículas de PU carregado com magnetita.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Travoti et al. (2010), “a ausência de cristalinidade pode ser explicada pelo grau de reticulação das amostras, que é controlado pelo grupo hidroxilo existente no polioli. Assim, o aumento da proporção em massa de polioli diminui as proporções de reticulação de uretano nas amostras, tornando o polímero menos rígido ou menos cristalino”.

5.2.6. Fração gel

O teste de fração gel permitiu verificar o grau de reticulação das amostras de PU. A fração insolúvel dos materiais obtidos varia na faixa de 43,34% a 79,91% e apresentam grau de reticulação médio de $(57,27 \pm 15,41)\%$. Os resultados são mostrados na Tabela 17 apesar de algumas condições fornecerem grau de reticulação abaixo de 50% que é considerada baixa visto a alta reação dos isocianatos com polioliol, pode-se verificar que outras combinações de condições apresentam fração gel comparativa com outros métodos de reticulação, mostrando que a ativação via indução magnética também favorece a polimerização de polímeros com elevado grau de reticulação.

Tabela 17. Fração Gel das amostras de PU nas condições conforme planejamento Box-Behnken.

Exp	Fração reticulada	Exp	Fração reticulada	Exp	Fração reticulada
1	70,58 ± 8,68	6	79,19 ± 9,64	11	43,43 ± 11,47
2	61,52 ± 3,31	7	64,44 ± 68,52	12	49,43 ± 4,39
3	79,38 ± 37,82	8	47,31 ± 4,41	13	57,47 ± 38,36
4	56,83 ± 29,27	9	47,15 ± 12,82	14	63,37 ± 19,38
5	75,58 ± 18,62	10	79,91 ± 26,62	15	50,96 ± 50,20

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.7. Seleção da condição ideal

A seleção da melhor condição para o preparo do PU e carregamento deste com ureia foi realizada a partir dos resultados obtidos das análises de fração gel e rendimento, por meio das análises estatísticas desses resultados para cada condição submetida, utilizando o software *Statistica 10*. Os resultados das análises do FTIR e TGA também foram utilizados, entretanto nenhum dos dois apresentaram resultados estatisticamente significativos, ou seja, não apresentam resultados confiáveis como pode ser visto no APÊNDICE E. Os resultados das análises de NMR e XRD não foram utilizados nessa seleção devido a limitação dos equipamentos em relação a quantidade e forma das amostras, não sendo possível fazer o teste para todas as condições, sendo assim, foi preferível a exclusão dos mesmos.

No FTIR foi analisado a banda referente de NCO (isocianato) livre, ou seja, a proporção de NCO não reagido localizada ao redor do comprimento de ondas de 2272 cm^{-1} . Com isso foi medido a altura da banda a fim de estimar a intensidade do grupo funcional ainda disponível nas amostras. No TGA foi analisado três parâmetros

considerados importantes, o primeiro e o segundo foram as Temperatura de maior degradação do material, variando na faixa de 240 °C a 280 °C e 347 °C a 368 °C, respectivamente, sendo esta temperatura referente à degradação do PU. E o terceiro parâmetro foi a porcentagem mássica do material degradado, referente à degradação do material orgânico, uma vez que as nanopartículas de magnetita não degradam na faixa de temperatura analisada.

Como foi dito, os dois resultados considerados foram a fração gel, ou seja, fração reticulada do material, e rendimento. Na Tabela 18, os fatores que influenciam no rendimento do produto foi o tempo e a concentração da fase dispersa da emulsão. Os dois fatores têm efeitos negativos isso significa que quanto menor o fator, maior será o efeito sobre a massa final de produto. Além disso, o tempo apresentou tanto influência linear quanto influência quadrática, enquanto a emulsão apresenta somente a influência linear. Com isso foi possível descobrir que o fator principal que deve ser considerado na síntese de PU ativada por indução magnética é o tempo, pois à medida que esse diminui, influência quadraticamente na produção do polímero. É importante ressaltar que o rendimento está diretamente associado à forma das partículas. À medida que aumenta as condições, seja o tempo de reação e concentração de emulsão, as partículas tendem a se aglomerar e formar blocos, ocasionando grandes perdas devido à aderência à vidraria utilizada, como o becker e a haste de vidro.

Tabela 18. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo *Software Statistica 10* para avaliação do rendimento.

Fator	Efeito	p
Média	68,4269 ± 4,96	0,00
(1) Tempo (L)	-12,3238 ± 12,14	0,05
Tempo (Q)	-13,8479 ± 8,93	0,01
(2) Corrente (L)	-3,2639 ± 12,14	0,52
Corrente (Q)	-2,9262 ± 8,93	0,43
(3) Emulsão (L)	-21,8992 ± 12,14	0,01
Emulsão (Q)	-2,9770 ± 2,97	0,43
1L por 2L	-5,0177 ± 7,13	0,48
1L por 3L	11,3594 ± 17,16	0,15
2L por 3L	7,4493 ± 17,16	0,32

Fonte: elaborado pelo autor.

L = efeito linear; Q = efeito quadrático; p = grau de confiança

Na Tabela 19 são mostrados em vermelho os fatores que influenciam na reticulação do produto. São eles, o tempo e a concentração da fase dispersa da emulsão. Ambos os fatores apresentam efeito negativo. E novamente o tempo exerce influência quadrática negativa enquanto a concentração de emulsão exerce influência linear, também negativa. Assim, tempos menores também apresentam maior influência quando busca-se um material mais reticulado. Esse resultado também pode ser explicado através da aglomeração das partículas, uma vez que o aumento do nível dos fatores leva a problemas operacionais e, com isso, dificulta a continuidade da polimerização, cessando a conversão de energia eletromagnética em térmica.

Tabela 19. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo *Software Statistica 10* para avaliação da fração gel.

Fator	Efeito	p
Média	62,9156 ± 5,52	0,00
(1) Tempo (L)	-11,2819 ± 13,51	0,08
Tempo (Q)	-10,6972 ± 9,94	0,04
(2) Corrente (L)	10,6572 ± 13,52	0,10
Corrente (Q)	0,8872 ± 9,94	0,83
(3) Emulsão (L)	-19,2407 ± 13,51	0,01
Emulsão (Q)	1,3348 ± 9,94	0,74
1L por 2L	-6,7442 ± 19,11	0,41
1L por 3L	-10,3699 ± 19,11	0,22
2L por 3L	-13,5044 ± 19,11	0,13

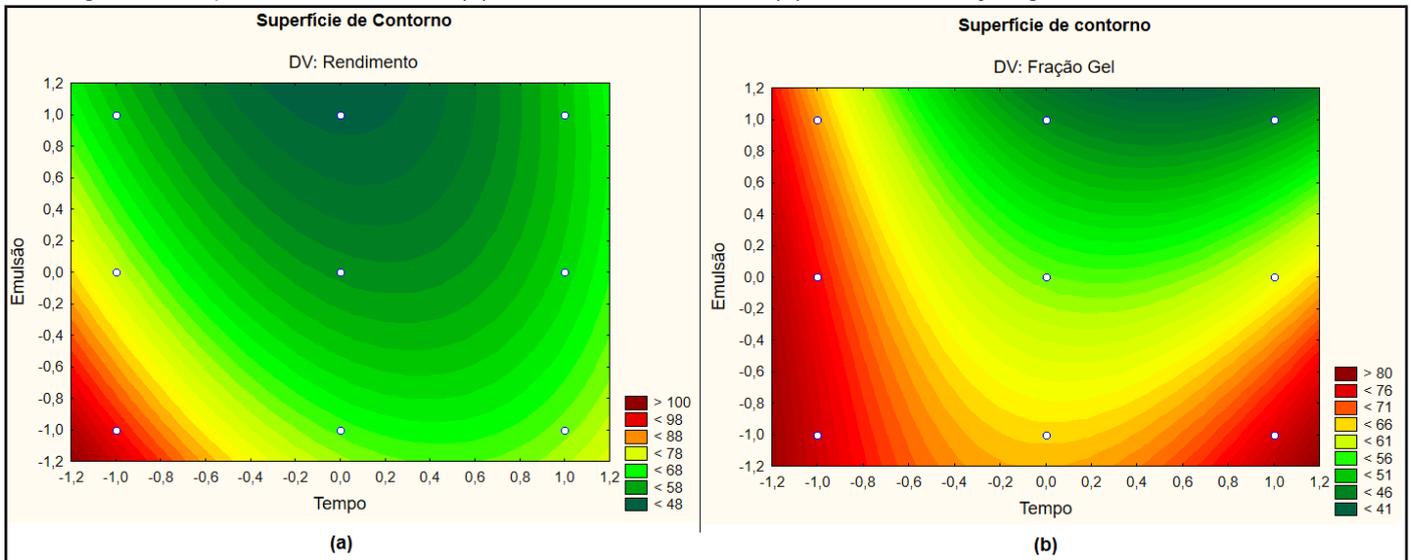
Fonte: elaborado pelo autor.

L = efeito linear; Q = efeito quadrático; p = grau de confiança

A Figura 28 mostra as superfícies de resposta *rendimento* (Fig. 28(a)) e *fração gel* (Fig. 28(b)) em função do tempo e da concentração da fase dispersa da emulsão. É possível observar que as áreas na cor vermelha escura estão associadas a maiores valores de rendimento e fração gel. Dessa forma, a Figura 28 (a) mostra que existe uma zona que apresenta a melhor condição de polimerização a fim de alcançar alto rendimento, e esta região encontra-se em tempo e concentração inferiores. A Figura 28 (b) mostra duas zonas que são favoráveis para obter alto grau de reticulação. Em tempo inferior, a concentração da emulsão é independente, ou seja, obtêm-se altas taxas de reticulação em tempos inferiores e para qualquer concentração. E para tempos superiores, a emulsão passa a interferir, sendo preferível baixas concentrações. Entretanto, analisando a Figura (a) e (b) simultaneamente mostram que a melhor

condição do planejamento fatorial foi para o menor tempo e menor concentração da emulsão, visto que busca-se um material com alto rendimento para tornar o processo viável e com alta fração gel a fim de tornar esse material competitivo com os poliuretanos produzidos por outros métodos de ativação da polimerização.

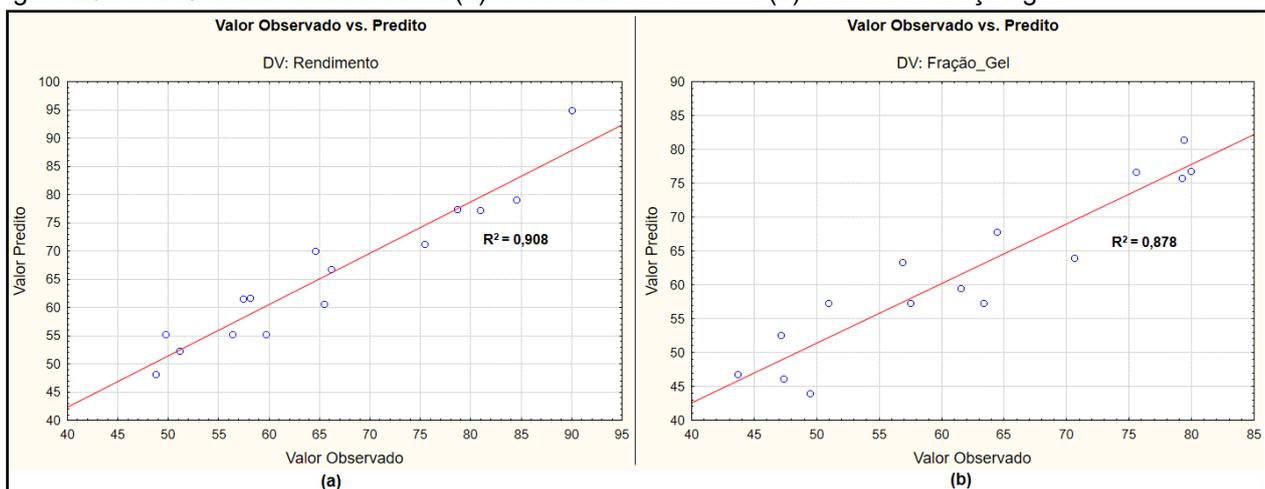
Figura 28. Superfície de contorno (a) Análise do rendimento (b) Análise da fração gel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 mostra os valores observados e preditos pela modelagem para o rendimento e para a fração gel, permitindo verificar se algum ponto está muito discrepante da curva modelada. Ambas as retas apresentam coeficiente de correlação (R^2) satisfatórias com valores de 0,908 e 0,878, respectivamente. Com isso todos os experimentos são aceitáveis, sendo mais indicado aqueles que apresentam maior proximidade da curva.

Figura 29. Valor Observado vs. Predito (a) Análise do rendimento (b) Análise da fração gel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale lembrar que os resultados anteriores foi baseado no valor do grau de confiança (valor p), onde p inferior a 0,05 são estatisticamente significativos (valores em vermelho). Com isso o efeito do tempo e concentração da fase dispersa da emulsão, assim como a média, são parâmetros estatisticamente significativos. Já os resultados da corrente e sinergia entre os fatores são estatisticamente irrelevantes. Portanto, a síntese de PU carregado com ureia será feita em baixas condições de tempo e concentração, seguindo as condições usadas para o experimento n° 5, uma vez que é a região onde fornece maior massa de produto, maior grau de reticulação e partículas com formatos identificáveis.

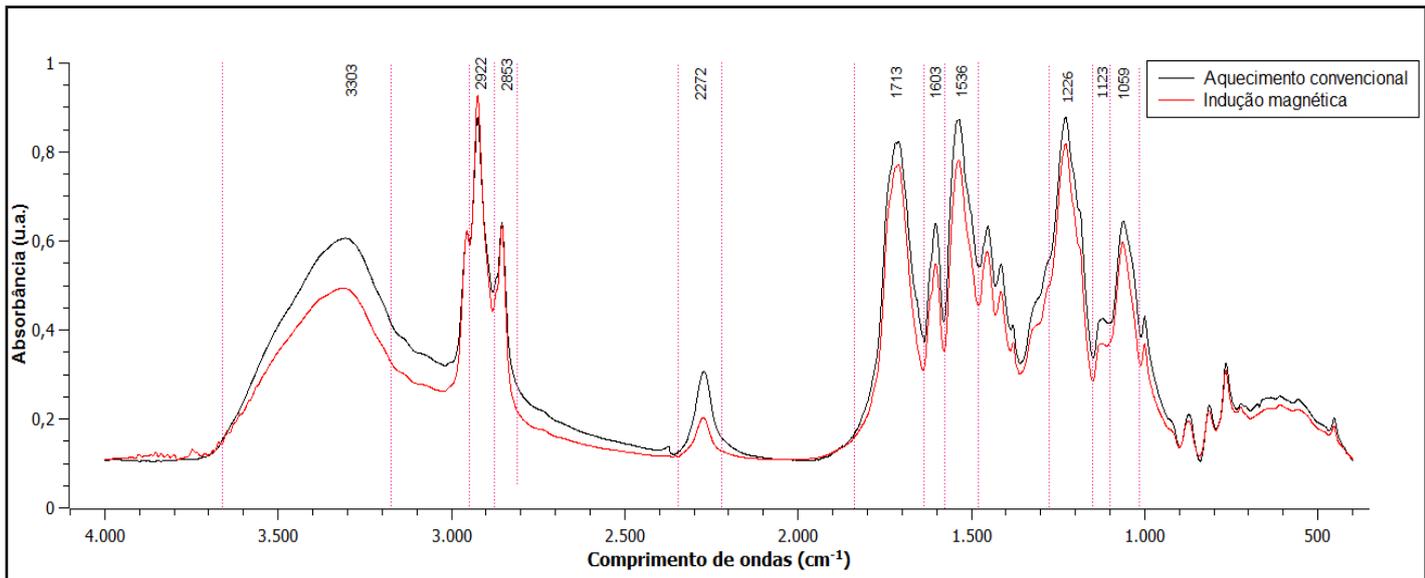
5.3. POLIMERIZAÇÃO ATIVADA POR INDUÇÃO MAGNÉTICA VS. AQUECIMENTO CONVENCIONAL

Nessa seção será realizada a comparação das partículas de poliuretano obtidas via indução magnética com as partículas obtidas via aquecimento convencional, por FTIR, TGA, XRD, NMR, SEM, fração gel e liberação de ureia, a fim de conhecer a competitividade entre esses materiais para futuras aplicações.

5.3.1. Poliuretano puro

A análise dos espectros de FTIR das amostras de PU puro (Fig. 30) mostra que ambos produtos apresentam os mesmos tipos de vibração molecular apresentado (Tabela 14), confirmando a formação do poliuretano via indução magnética. Esse resultado pode ser corroborado pelas análises de NMR e XRD.

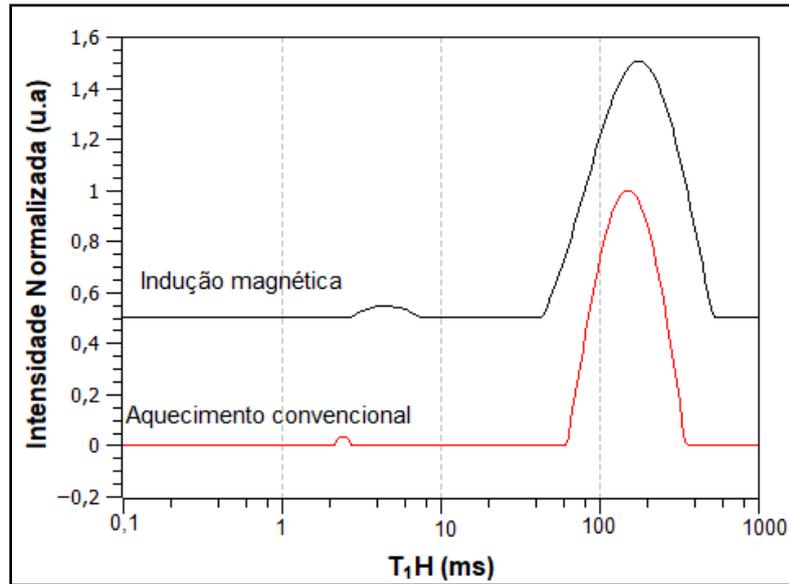
Figura 30. Comparação dos espectros de FTIR do PU via indução magnética e aquecimento convencional.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 31 mostra o resultado da análise NMR, onde é possível observar que os domínios de relaxação ocorrem no mesmo tempo, característico do poliuretano (SILVA, 2012). Entretanto, o produto sintetizado via aquecimento convencional possui domínio mais estreito em relação ao produto da indução magnética visto que esse não contém nenhuma carga adicionada, enquanto o outro contém material magnético disperso na matriz polimérica. Além disso, ambos apresentam um pequeno domínio de maior mobilidade entre 1 e 10 ms referentes ao segmento mais flexível do PU, sendo o do PU via indução magnética mais largo e mais próximo de 10 ms apresentando maior heterogeneidade e rigidez também devido à presença da magnetita nesses segmentos.

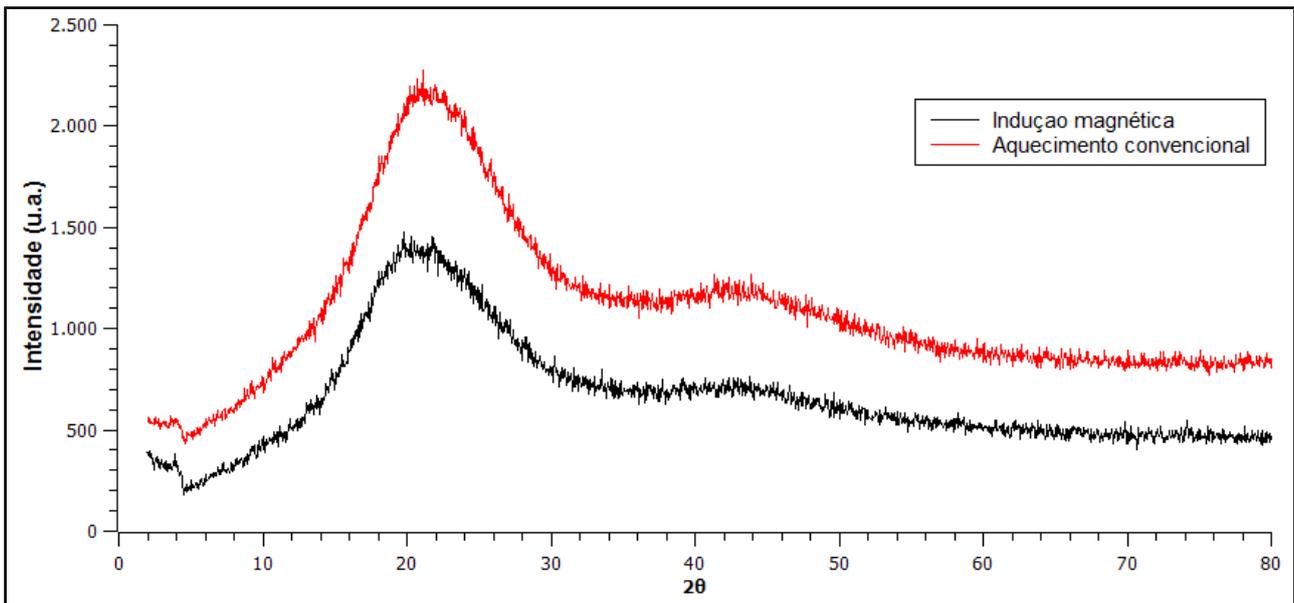
Figura 31. Comparação das curvas de distribuição de tempos de relaxação $T_1\rho$ para amostras de PU obtida via indução magnética e aquecimento convencional



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas dos PUs obtidos pelas duas vias de polimerização estão apresentados na Figura 32, onde é observado que não houve nenhum tipo de alteração, ocorrendo apenas o halo amorfo característico do poliuretano.

Figura 32. Difratogramas de raios-x das partículas de PU obtida via indução magnética e aquecimento convencional.

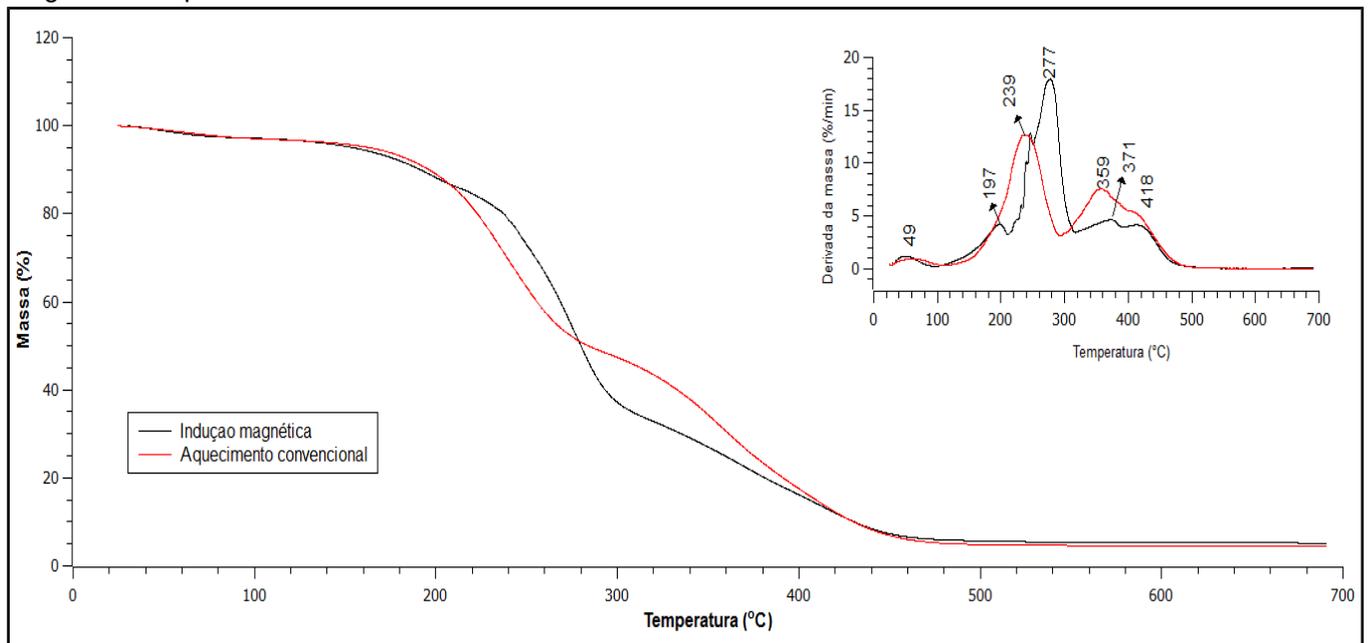


Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise termogravimétrica das partículas de PU mostra que o produto da indução magnética apresenta quatro inflexões, enquanto o produto de aquecimento convencional

apresenta três inflexões (Fig. 33). Entretanto, ambos produtos permanecem estáveis até 139 °C, com degradação anterior a essa temperatura referente aos solventes e monômeros residuais. Ao iniciar a degradação do polímero o produto do aquecimento convencional apresenta maior estabilidade até 207 °C, quando a estabilidade do produto da indução magnética a supera, permanecendo mais estável até 279 °C. E novamente o produto do aquecimento convencional se torna mais estável até o final da degradação a 460 °C. É possível observar que a maior taxa de degradação dos dois produtos ocorre após 200 °C devido à conversão do polímero para grupos de cadeias principais de uretano e éster, seguido da fragmentação avançada da cadeia formada nos primeiros estágios de decomposição como dito anteriormente (seção 5.2.3). A inflexão extra do produto da indução magnética que aparece em 197 °C é possivelmente referente à degradação das cadeias de PU mais flexíveis, provavelmente não reticulado, identificadas na análise de NMR.

Figura 33. Comparação das curvas de degradação térmica dos segmentos do PU obtido via indução magnética e aquecimento convencional.



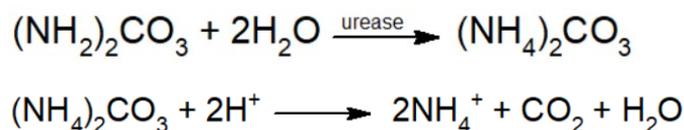
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2. Poliuretano carregado 3% de ureia

Verificou-se que as partículas de poliuretano obtidos via indução magnética apresentaram propriedades similares ou bem próximas das partículas obtidas via aquecimento convencional. Isso significa que o mesmo material pode ser obtido pelas duas vias sendo que na indução magnética tem a vantagem de ser sintetizado com a

redução de 2h 50 min de reação, uma vez que a polimerização via aquecimento convencional é realizada em 3h e via indução magnética em 10 min. Sendo assim, esse trabalho propôs a verificação do potencial desse material como revestimento de fertilizantes, a fim de preparar fertilizantes de liberação lenta/controlada (SRF/CRF) para bioestimulação.

A ureia é o fertilizante mais amplamente utilizado globalmente devido ao alto teor de nitrogênio (46%), baixo custo, facilidade de aplicação, alta solubilidade, propriedades não corrosivas, facilidade de mistura com outros componentes e disponibilidade comercial. Quando aplicado ao solo, a ureia sofre uma série de transformações biológicas, químicas e físicas (AZEEM et. al., 2014; TRINH et. al., 2014). A principal reação que a ureia sofre é de hidrólise, onde reage com os íons H^+ dando origem ao íon amônio, dióxido de carbono e água, mecanismo denominado mineralização. Esse nitrogênio, agora na sua forma inorgânica, será a fonte de nitrogênio para os microrganismos (AZEEM et. al., 2014).

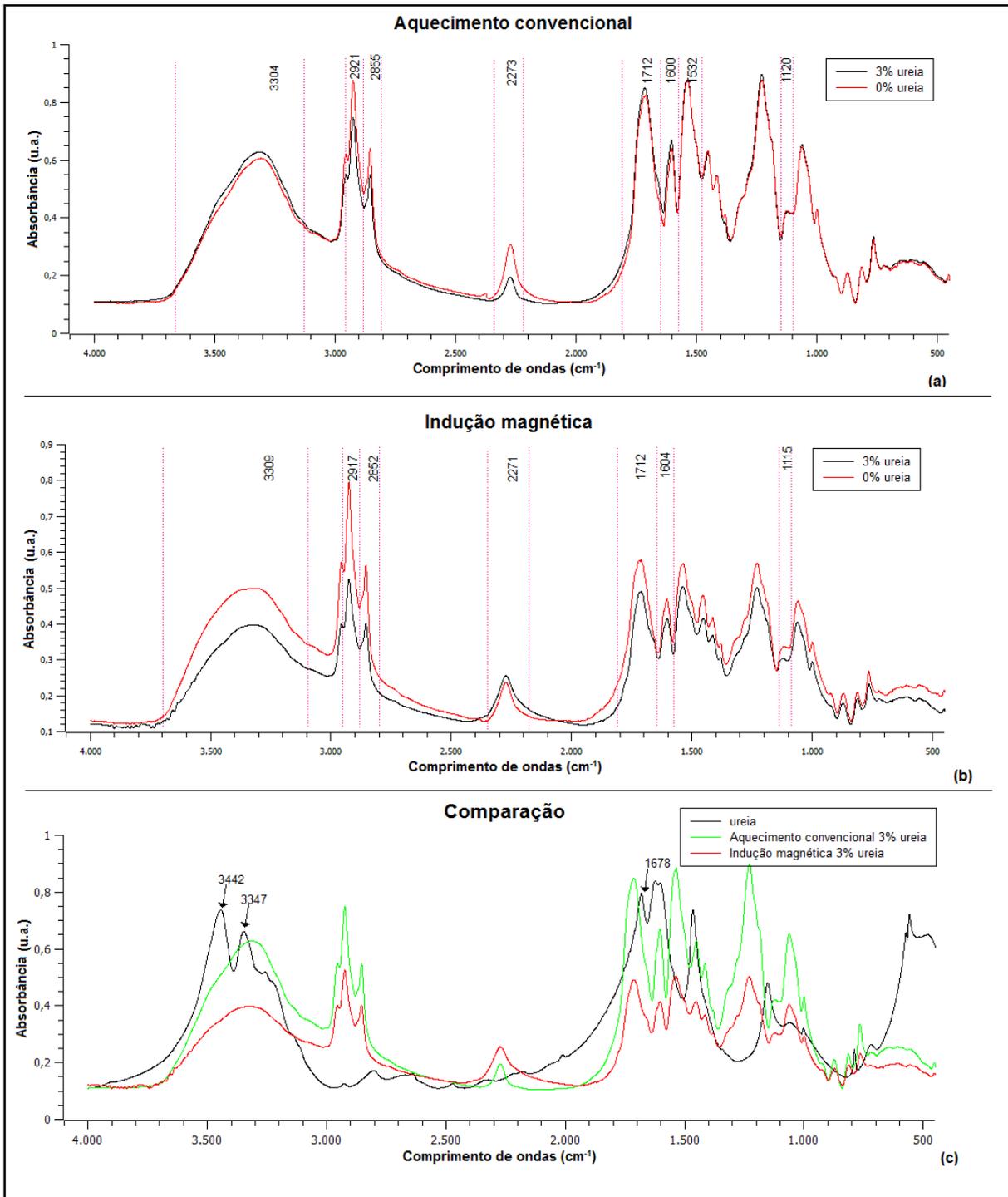


Para que esse sistema proposto apresente potencial para a biorremediação é importante conhecer suas propriedades inerentes. Primeiramente foi analisado o rendimento da polimerização *in situ*, o qual alcançou 84,13%, mostrando que o método de polimerização via emulsão inversa nas condições selecionadas é bastante eficiente.

Como pode ser observado no espectro de FTIR (Fig. 34) e no difratograma de XRD (Fig. 35), a introdução da ureia não ocasionou nenhuma influência sobre os resultados do PU puro analisado anteriormente, provavelmente pela baixa quantidade de fertilizante adicionado. No FTIR todas as bandas de PU foram identificadas, por outro lado as bandas de NH_2 da ureia ao redor de 3300 cm^{-1} foi sobreposta pela banda $NH-$ do poliuretano, tornando difícil a identificação do dublete da ureia nessa região. A carbonila da ureia em torno de 1678 cm^{-1} também não foi identificada (XIAOYU et al., 2013). Da mesma forma não apareceu nenhum pico cristalino característico da ureia no XRD. Portanto não foi possível identificar a presença do fertilizante por esses métodos.

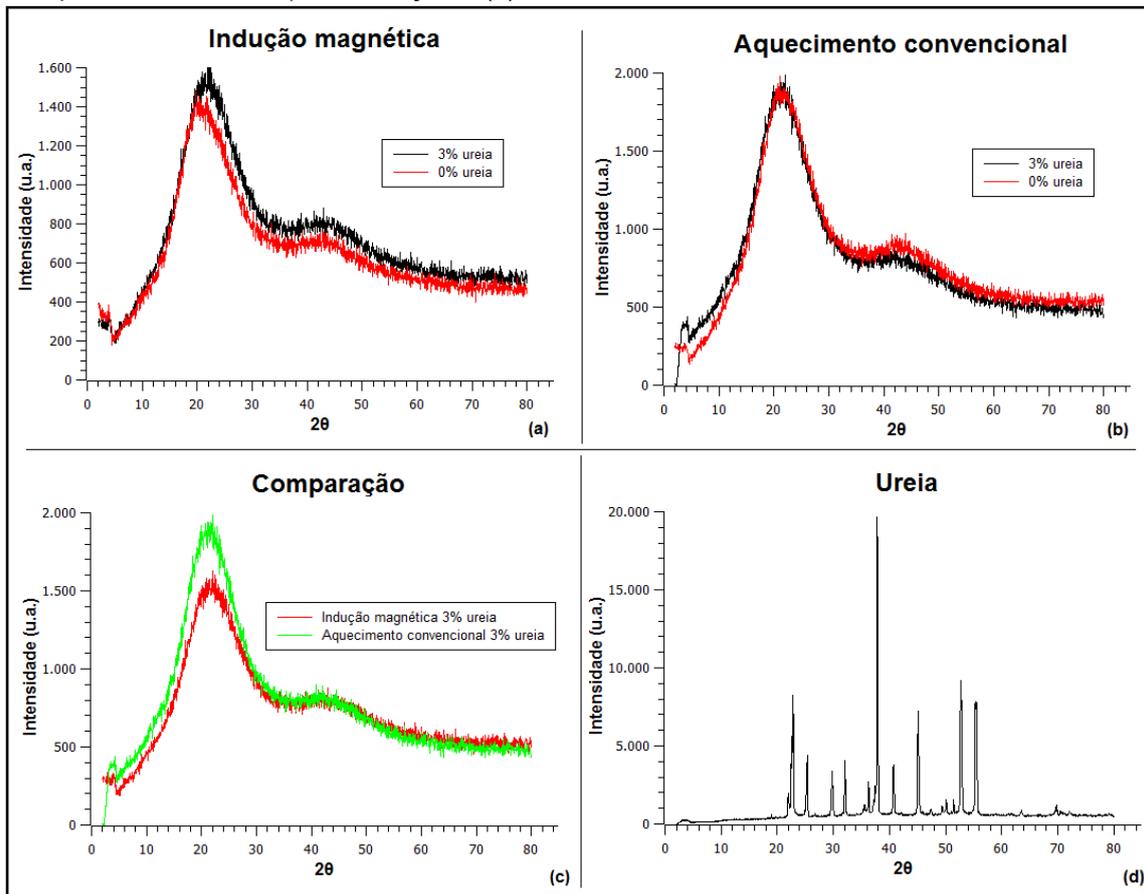
Figura 34. Comparação dos espectros de FTIR do (a) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via aquecimento convencional (b) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via indução magnética e (c) comparação dos materiais carregados pelas duas vias de polimerização com a ureia.

Fonte:



Elaborado pelo autor.

Figura 35. Comparação dos difratogramas de (a) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via indução magnética, (b) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via aquecimento convencional, (c) PU carregado com ureia pelas duas vias de polimerização e (d) ureia.



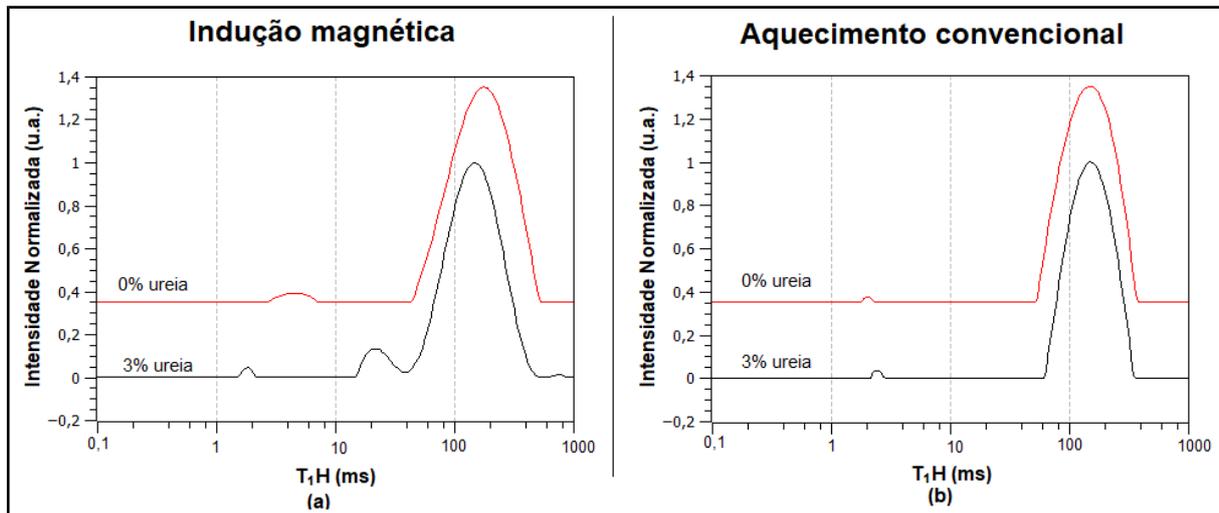
Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de NMR (Fig. 36) mostra que a introdução da ureia no produto da indução magnética sofre maior influência que o produto do aquecimento convencional. Como pode ser observado na indução magnética, a adição do fertilizante gera dois domínios a mais que o PU puro, um domínio relevante entre 10 e 100 ms que apresenta menor flexibilidade que o domínio principal e um pequeno domínio após o domínio de relaxação principal, com maior rigidez. Já o produto do aquecimento convencional apresentou somente um simples deslocamento no domínio de menor mobilidade, entre 1 e 10 ms, mostrando que a introdução da ureia aumentou a rigidez dessa fase. Também foi possível observar que a introdução da ureia, apesar de aumentar a quantidade de carga presente na matriz polimérica não influencia na heterogeneidade de grande parte do produto, uma vez que a largura do domínio principal sofre pouquíssima alteração, logo existe pouca interação entre a ureia e o poliuretano dessa fase.

A análise térmica das partículas também mostra pouca variação no perfil de degradação, entretanto com uma leve vantagem na estabilidade térmica das amostras

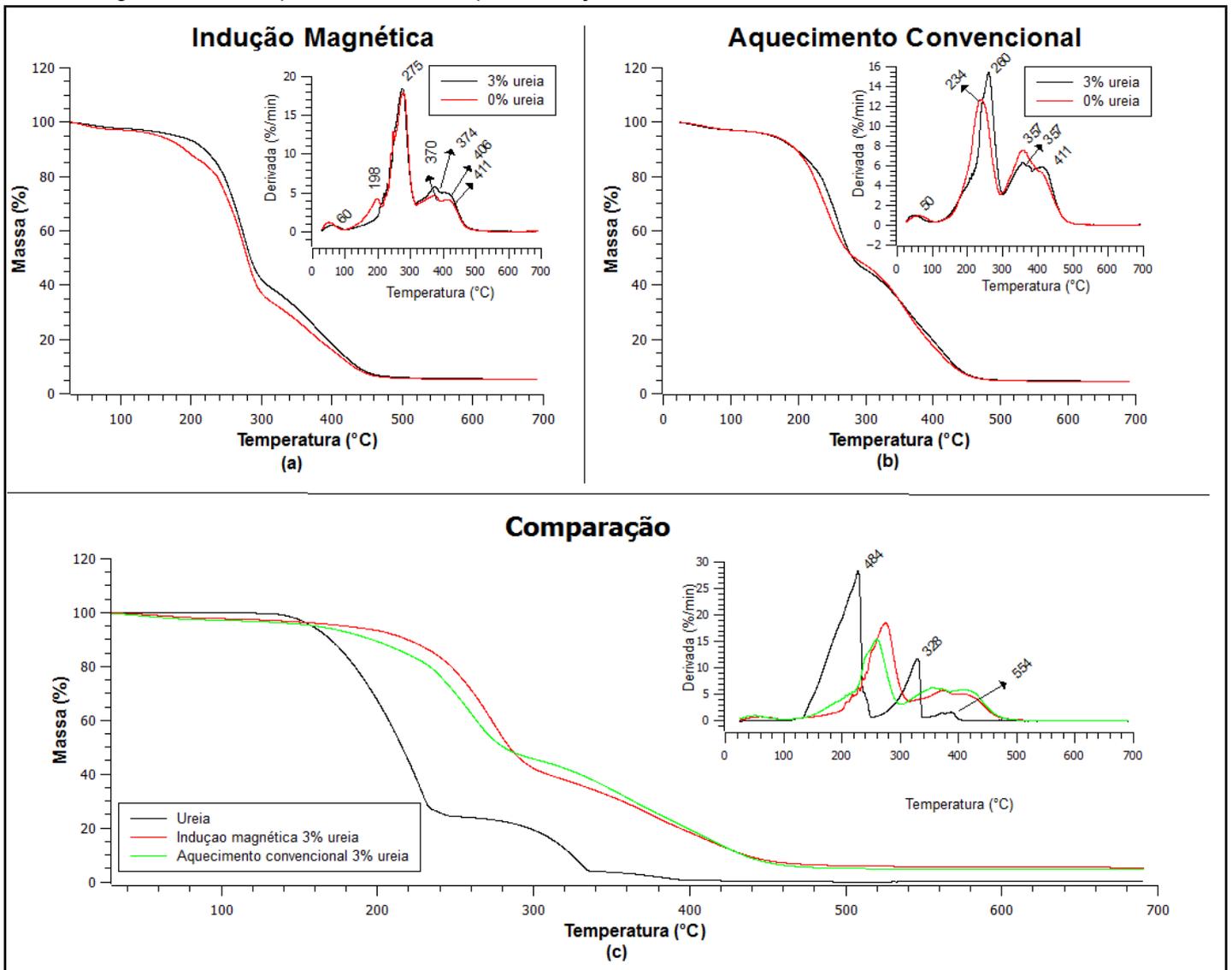
contendo ureia em relação ao poliuretano puro. Porém, é nitidamente identificável que o primeiro estágio de degradação máxima das partículas carregadas com ureia pelos dois métodos de preparo analisados tornaram-se mais íngremes seguindo o perfil de degradação da ureia pura conforme pode ser observado na Figura 37.

Figura 36. Comparação dos espectros de NMR do PU puro e PU carregado com 3% de ureia (a) via aquecimento convencional e (b) indução magnética.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37. Comparação das análises termogravimétricas de (a) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via indução magnética, (b) PU puro e PU carregado com 3% de ureia via aquecimento convencional, (c) PU carregado com ureia pelas duas vias de polimerização com ureia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As micrografias das partículas de PU puro e PU carregado com ureia estão mostrados nas Figuras 38-39. As imagens mostram que as partículas possuem morfologia majoritariamente esférica conforme esperado pela metodologia. Entretanto, as microesferas obtidas via aquecimento convencional apresentam maior tendência à formação de esferas em relação à indução magnética, além disso, observa-se que todas as micrografias mostram esferas bastante aglomeradas.

Figura 38. Microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas via indução magnética de (a) PU puro e (b) PU carregado com 3% de ureia.

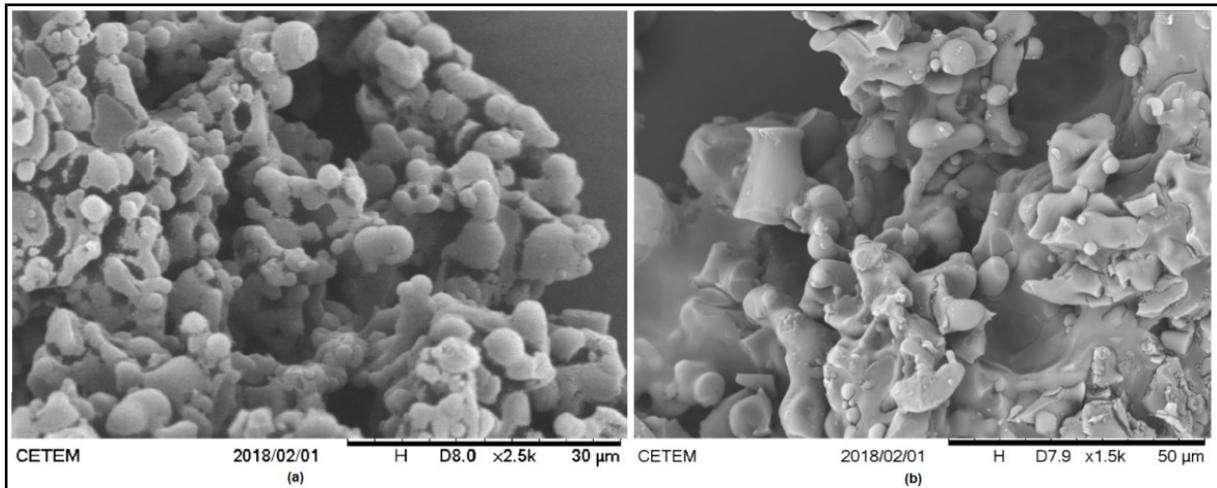
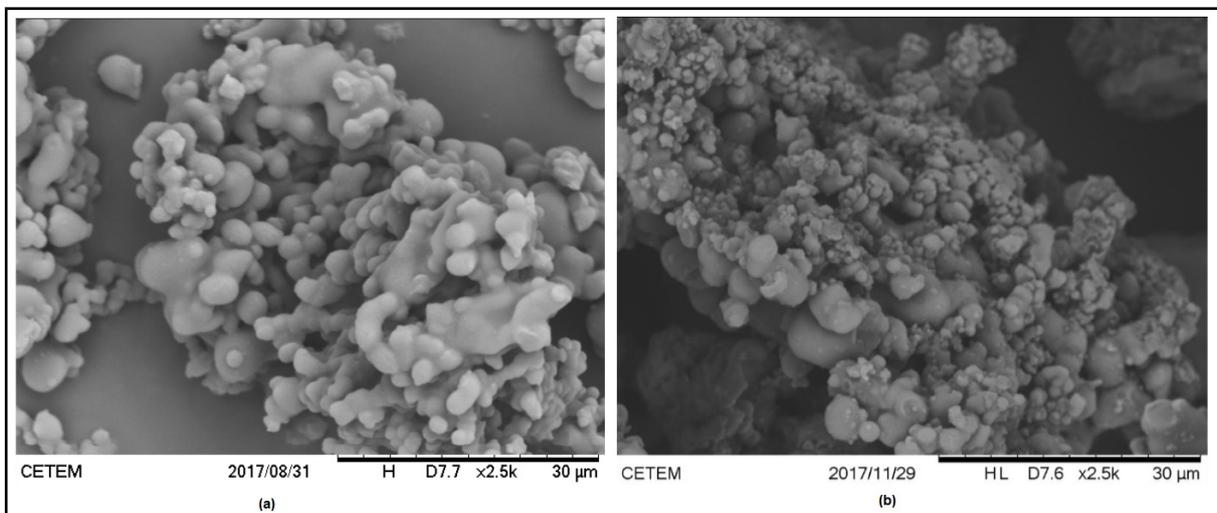


Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura das partículas obtidas via aquecimento convencional de (a) PU puro e (b) PU carregado com 3% de ureia.

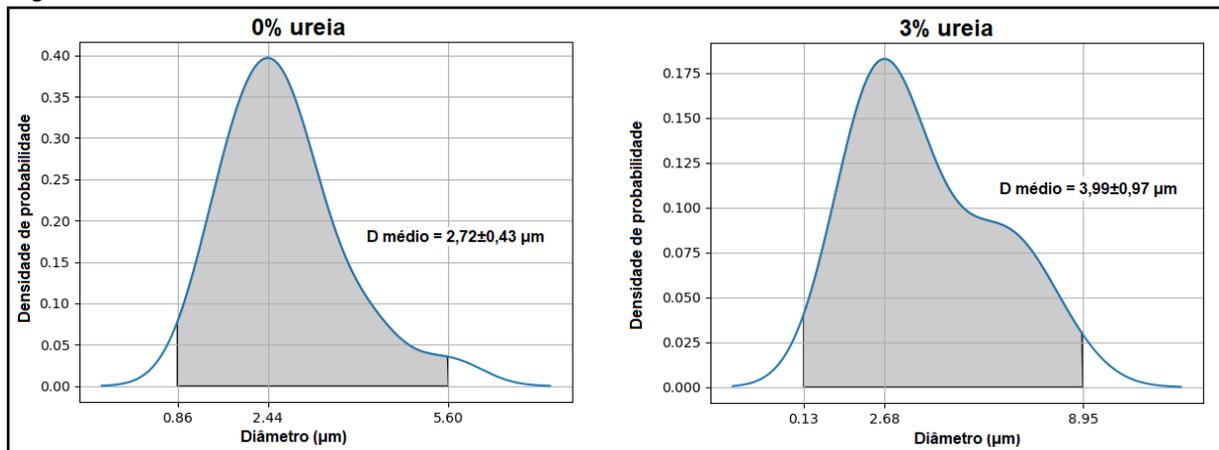


Fonte: Elaborada pelo autor.

A distribuição de tamanho das esferas foi estimada utilizando software ImageJ (APÊNDICE F), e os histogramas da distribuição foram mostrados nas Figuras 40-41. A análise de distribuição de probabilidade dos diâmetros permite inferir que as distribuições não são simétricas. O tamanho médio das partículas de PU puro e PU carregado com ureia variou na faixa de 0,86 a 5,60 com moda máxima em 2,44µm e de 0,13 a 8,95 com moda máxima em 2,68 µm, respectivamente, para os produtos da polimerização via indução magnética. Por sua vez, os análogos preparados por via convencional variou na faixa de 0,10 a 5,07 com moda máxima em 1,21µm e de 0,67 a 2,81 com moda máxima em 1,25 µm, respectivamente. Portanto, esse resultado mostra que o tamanho das

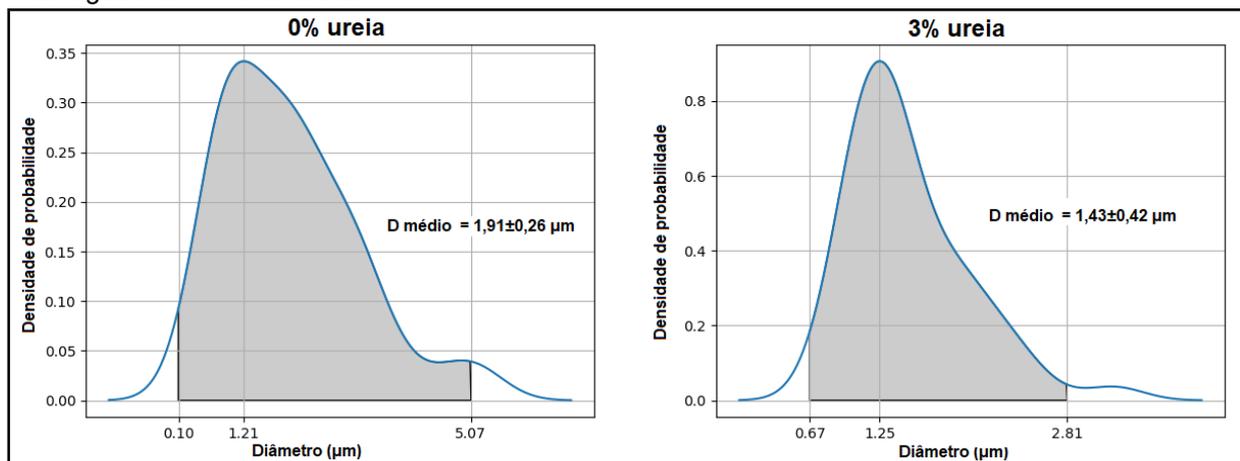
microesferas são estatisticamente iguais, para cada modo de preparo, mesmo após a adição de ureia. Além disso mostra que as partículas obtidas por aquecimento convencional são menores e com distribuição mais estreita que da indução magnética, principalmente para o PU carregado com ureia.

Figura 40. Distribuição de tamanho das partículas obtidas via indução magnética de (a) PU puro e (b) PU carregado com 3% de ureia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41. Distribuição de tamanho das partículas obtidas via aquecimento convencional de (a) PU puro e (b) PU carregado com 3% de ureia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A comparação dos resultados do teste de Fração gel mostra que as amostras de PU puro via indução magnética apresentam menor fração reticulada que o PU do aquecimento convencional, confirmando que há frações mais flexíveis na indução magnética conforme descrito na discussão do TGA e NMR. Também foi possível analisar que a amostra de PU carregado com ureia apresentou maior grau de reticulação que o PU puro para o produto da indução magnética. Entretanto, para análise do PU via aquecimento convencional foi observado o inverso, ocorreu diminuição no grau de

reticulação com a introdução da ureia. Porém, como pode ser observado na Tabela 20, esse teste do aquecimento convencional apresentou um erro associado muito grande e, se levado em consideração, os produtos possuem grau de reticulação estatisticamente iguais, portanto não apresenta variação no grau de reticulação.

Tabela 20. Comparação da Fração Gel das amostras de PU puro e PU carregado com ureia obtidos por indução magnética e aquecimento convencional.

Quantidade de ureia	Indução magnética	Aquecimento convencional
0% ureia	57,03 ± 2,67	85,44 ± 15,57
3% ureia	63,52 ± 4,59	71,31 ± 19,24

Fonte: Elaborado pelo autor.

O teste de liberação corrobora a presença de ureia nas microesferas, conforme mostra o perfil de liberação apresentado na Figura 42. Entretanto, houve um efeito Burst nas primeiras 3 horas de teste, sugerindo uma aproximação da ureia na superfície do material, pois quando as partículas são diretamente expostas à água, o fertilizante é facilmente dissolvido, o que leva a sua liberação. Também foi possível observar que, após esse tempo, houve um ligeiro aumento na quantidade de ureia liberada para o produto do aquecimento convencional e um equilíbrio na quantidade de ureia liberada no produto da indução magnética até 48 h de teste. Porém, nenhum dos dois sistemas liberou a quantidade de ureia total. É importante ressaltar que também foi realizado o teste para as partículas de PU puro (APÊNDICE G), a fim de confirmar que o polímero não influencia nos resultados obtidos. Outro ponto importante é notar que as partículas obtidas por indução magnética produziram maior retenção do fertilizante nesse período analisado, liberando em torno de 40% da massa de ureia adicionada, enquanto as partículas preparadas via aquecimento convencional liberaram em torno de 80% de ureia, mostrando o dobro de eficiência em relação ao aquecimento convencional, sugerindo melhor propriedade do material obtido via indução magnética para a liberação controlada do fertilizante. Isto ocorre devido à maior rigidez da fração do polímero que contém ureia no produto da indução magnética em relação ao produto do aquecimento convencional, conforme foi visto na Figura 36 do resultado do NMR. Essa maior rigidez dificulta a solubilização do fertilizante contido na matriz polimérica, enquanto as frações mais flexíveis do material proveniente do aquecimento convencional não apresenta barreira para a penetração da água, facilitando a dissolução e, conseqüentemente, a liberação da ureia. Embora fosse esperada uma melhor retenção do fertilizante nas primeiras horas, os

resultados mostram que houve uma liberação lenta em etapas posteriores. Além disso, o equilíbrio atingido pode alterar quando os microrganismos estiverem presentes consumindo a ureia. Os dados experimentais foram ajustados usando um modelo exponencial, mostrado na Equação 7.

$$\% \text{ureia liberada} = A1 * \exp\left(\frac{-t}{t1}\right) + A2 * \exp\left(\frac{-t}{t2}\right) + y0 \quad (\text{Eq. 7})$$

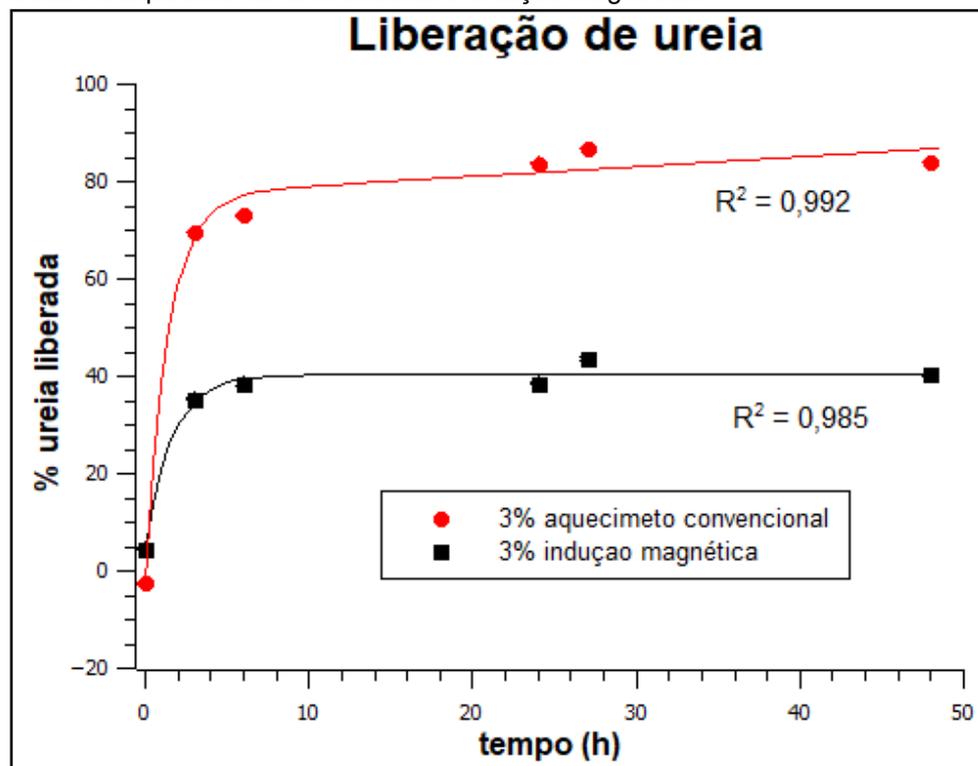
Onde A1, A2, t1 t2 e y0 são constantes da equação e são mostrados na Tabela 21. E t é o tempo de análise, em horas.

Tabela 21. Constantes da equação modelos do teste de liberação.

	Indução magnética	Aquecimento convencional
A1	$3,06 \times 10^4$	$3,07 \times 10^8$
A2	-35,97	-79,47
t1	$7,63 \times 10^{18}$	$-1,51 \times 10^9$
t2	1,6	1,37
y0	$-3,06 \times 10^4$	$-3,07 \times 10^8$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42. Comparação do perfil de liberação das amostras de PU carregado com 3% de ureia preparada via aquecimento convencional e indução magnética.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6. CONCLUSÕES

As análises do material magnético mostram que o tratamento da superfície da magnetita com surfactante melhora a estabilidade do sistema, ou seja, evita a aglomeração entre as partículas, permitindo obter diâmetro médio de 557 nm após 2 h de modificação, embora a maior população de nanopartículas seja encontrada em torno de 100 nm. O teste de força magnética da magnetita modificada demonstra as nanopartículas como um material propício para vetorização por gradientes de campo magnético, alcançando 663 mN por grama da dispersão quando dispersa em água e 280 mN por grama da dispersão quando dispersa em glicerina. Essa redução ocorre devido as diversas lavagens das nanopartículas com glicerina com a finalidade de eliminar qualquer traço de água na etapa da polimerização.

O planejamento fatorial Box-Behnken mostra que somente o rendimento e a fração gel apresentam influência estatisticamente significativa sobre os produtos, através do tempo de reação e concentração da fase dispersa da emulsão. Esses fatores têm efeitos negativos, o que favorece a redução das variáveis. Entretanto, o tempo em ambos os casos apresenta influência quadrática, enquanto a concentração apresenta influência linear. Portanto, o fator principal levado em considerado na síntese de PU ativada por indução magnética é o tempo. As superfícies de resposta do rendimento e da fração gel analisadas simultaneamente mostram que a melhor condição do planejamento fatorial para obter um produto com alto rendimento e grau de reticulação competitivo com os poliuretanos produzidos por outros métodos de ativação da polimerização foi em menor tempo e menor concentração da emulsão, portanto, nas condições fornecidas pelo experimento 5 (10 minutos, 3% de concentração da fase dispersa e 565 mA).

A comparação dos produtos confirmou que o poliuretano obtido por indução magnética e aquecimento convencional possui propriedades similares ou muito próximas. No FTIR foi possível observar a vibração molecular na região de 1700 cm^{-1} característico da carbonila do poliuretano, portanto confirmando a formação do polímero. Porém nenhuma das duas vias eliminaram por completo o grupo isocianato, permitindo verificar a vibração do NCO livre na região e 2270 cm^{-1} . A análise NMR de baixo campo mostrou que ambos produtos apresentam o mesmo tempo de relaxação, com variação na largura do domínio, visto que o material obtido por indução magnética possui nanopartículas introduzidas na matriz polimérica, portanto, apresenta maior heterogeneidade. No difratograma da análise do XRD foi observado somente o halo característico do PU em $2\theta = 20^\circ$ para os dois produtos. E a análise térmica mostrou que o PU das duas vias

mantveu-se estável até 139 °C, com degradação anterior a essa temperatura referente aos solventes e monômeros residuais. Entretanto o PU via aquecimento convencional apresentou três estágios de degradação em 239 °C, 359 °C e 418 °C. Enquanto o PU via indução magnética apresentou quatro estágios de degradação em 197 °C, 277 °C, 371 °C e 418 °C. O primeiro estágio da indução magnética é referente a degradação do PU não reticulado. Por outro lado as degradações seguintes são similares para ambos produtos e caracterizadas pela conversão do polímero para grupos de cadeias principais de uretano e éster, seguida da fragmentação avançada da cadeia formada nos primeiros estágios de decomposição, bem como a reação secundária de desidrogenação e gaseificação, e a decomposição do carvão formado nas etapas anteriores. É importante ressaltar que embora o NMR tenha apresentado variação na intensidade do domínio de relaxação e o TGA tenha apresentado massa residual referente a massa de nanopartículas introduzida para ativar a polimerização, não foi possível identificar a presença da magnetita pelas análises de FTIR e XRD devido sua baixa concentração.

A síntese do PU carregado com 3% de ureia via indução magnética *in situ* alcançou 84,13% de rendimento. Não foi possível identificar a presença de ureia pelas análises de FTIR e XRD devido a baixa concentração de fertilizante. Entretanto o material sofreu um leve aumento na instabilidade com a adição do fertilizante, fazendo que o primeiro estágio de decomposição seguisse o perfil de degradação do primeiro estágio da decomposição da ureia pura. Além disso, no NMR foi possível identificar o surgimento de dois domínios, um de maior e outro de menor mobilidade que o domínio principal do PU puro, confirmando a introdução de ureia, apesar da pouca interação do fertilizante com a matriz polimérica. As micrografias permitiram identificar que as partículas de PU puro e PU carregado com ureia obtidos via aquecimento convencional e via indução magnética apresentam uma tendência na formação de esferas bastante aglomeradas. A distribuição de tamanho das esferas foi estimada utilizando software ImageJ e as microesferas de PU puro e PU carregado com ureia via indução magnética apresentaram maior densidade de probabilidade com moda de 2,44 µm e 2,68 µm, respectivamente e 1,21 µm e 1,25 µm, respectivamente para os produtos do aquecimento convencional, e os intervalos de confiança mostram que as probabilidades são estatisticamente iguais dentro de cada modo de preparo. Além disso verifica-se que as partículas obtidas por aquecimento convencional são menores e com distribuição mais estreita. Os resultados da fração gel confirmam o menor grau de reticulação das partículas via indução magnética do que via aquecimento convencional, corroborando a explicação para o primeiro estágio de

degradação do PU observado no TGA em torno de 197 °C e o domínio de menor flexibilidade identificado no NMR.

Por último, o teste de liberação de ureia confirma a presença do fertilizante, mostrando uma liberação excessiva nas primeiras 3 h de análise, porém após esse tempo uma liberação lenta até 48 h de teste. O resultado mostrou que o produto do aquecimento convencional apresentou o dobro de liberação de fertilizante em relação ao produto da indução magnética, mostrando melhor propriedade do material via indução magnética para essa aplicação. Ambas curvas de liberação foram ajustadas pelo modelo exponencial e apresentaram coeficiente de correlação de 0,985 e 0,9992, respectivamente.

7. SUGESTÕES FUTURAS

- Verificar a influência do material magnético em maior quantidade na formação do polímero.
- Verificar a estabilidade da emulsão.
- Avaliar o potencial das microesferas para o bioestímulo.
- Avaliar a taxa de degradação do polímero.

REFERÊNCIAS

ABDULSALAM, S.; BUGAJE, I. M.; ADEFILA, S. S.; IBRAHIM, S. Comparison of Biostimulation and Bioaugmentation for Remediation of Soil Contaminated with Spent Motor Oil. **International Journal of Environmental Science & Technology**. [S.l.], v. 8, n.1, p. 187–94, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03326208>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03326208>>. Acesso em: 04/08/17.

ARAÚJO, D. O. **Injeção de vapor com aditivos para recuperação de óleos viscosos**. 2003. 95 f. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN, 2003. Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/monografias_de_graduacao/daliane.pdf>. Acesso em: 12/11/17.

AZEEM, B., KuSHAARI, K., MAN, Z. B., BASIT, A., THANH, T. T. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**. [S.l.], v. 181, p. 11–21, 2014. DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365914001205>>. Acesso em: 02/09/17.

BAYERL, T.; DUHOVIC, M.; MITSCHANG, P.; BHATTARCHARYYA, D. The heating of polymer composites by electromagnetic induction – A review. **Composites: Part A**. [S.l.], v. 57, p. 27–40, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.10.024>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X13002996>>. Acesso em: 15/07/17.

BEE, A.; MASSART, R.; NEVEU, S. Synthesis of very fine maghemite particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.], v. 149, p. 6-9, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00317-7). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0304885395003177>>. Acesso em: 02/07/17.

BOOPATHY, R. Anaerobic Biodegradation of No. 2 Diesel Fuel in Soil: A Soil Column Study. **Bioresource Technology**. [S.l.], v. 94, n. 2, p.143–51, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.12.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852403003717>>. Acesso em: 23/09/17.

BROLLO, M. E. F., OROZCO-HENAOA, J. M., LÓPEZ-RUIZA, R., MURACAA, D., DIASAB, C. S. B., PIROTAA, K. R., KNOBELA, M., Magnetic hyperthermia in brick-like Ag@Fe₃O₄ core-shell nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.], v. 397, p. 20–27, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/281120998_Magnetic_hyperthermia_in_brick-like_AgFe3O4_core-shell_nanoparticles>. Acesso em: 27/10/17.

CALADO, V; MONTGOMERY, D. Planejamento de experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2 ed rev. São Paulo: Artliber Editora, 2006. p 107- 127.

CONAMA (2014). **Resolução CONAMA Nº 463/2014**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=705>>. Acesso em: 24/11/2017.

DENG, Y.; WANG, L.; YANG, W.; FU, S.; ELAISSARI, A. Preparation of Magnetic Polymeric Particles via Inverse Microemulsion Polymerization Process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.], v. 257, n.1, p. 69–78, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00987-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00987-3). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885302009873>>. Acesso em: 15/07/17.

DIETERICH, D. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties. **Progress in Organic Coatings**. [S.l.], v. 9, p. 281 – 340, 1981.

FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. Introdução à modelagem de sistemas de polimerização. 1 ed. São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004, p. 21. Disponível em: <http://www.nadp.ufc.br/Material/Polm_Livro.pdf>. Acesso em: 24/11/2017.

GANDINI, A.; LACERDA, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. **Progress in Polymer Science**. [S.l.], v. 48, p. 1–39, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670015000118>>. Acesso em: 15/07/17.

GRASSIE, N.; ZULFIQAR, M. Thermal Degradation of the Polyurethane from 1,4-Butanediol and Methylene Bis(4-Phenyl Isocyanate). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry**. [S.l.], v. 16, p. 1563-1574, 1978. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1978.170160710/abstract>>. Acesso em: 23/09/17.

HOFF, R. Z. Bioremediation: An Overview of Its Development and Use for Oil Spill Cleanup. **Marine Pollution Bulletin**. [S.l.], v. 26, n. 9, p.476–81, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(93\)90463-T](https://doi.org/10.1016/0025-326X(93)90463-T). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X9390463T>>. Acesso em: 02/07/17.

HONG, K.; PARK, S. Preparation of polyurethane microcapsules with different soft segments and their characteristics. **Reactive & Functional Polymers**. [S.l.], v. 42, p. 193–200, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00068-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00068-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381514898000686>. Acesso em: 02/12/17.

InterBrasil S.A. Disponível em: <http://www.interbrasilsa.com/tdi-8020/>. Acesso em: 21/12/2017. ISOCIANATOS. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/131Isocianatos.htm>. Acesso em: 11/05/2017.

KRIWET, B.; ELKE, W.; KISSEL, T. Synthesis of Bioadhesive Poly(acrylic Acid) Nano- and Microparticles Using an Inverse Emulsion Polymerization Method for the Entrapment of Hydrophilic Drug Candidates. **Journal of Controlled Release**. [S.l.], v. 56, n.1–3, p. 149–58, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(98\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(98)00078-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365998000789>. Acesso em: 12/11/17.

KUMAR, C. S. S. R.; MOHAMMAD, F. Magnetic nanomaterials for hyperthermiabased therapy and controlled drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**. [S.l.], v. 63, n. 9, p. 789–808, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X11000597>. Acesso em: 23/09/17.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L. V.; MULLER, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chem. Rev.** [S.l.], v. 108, p. 2064–2110, 2008. DOI: 10.1021/cr068445e. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr068445e>. Acesso em: 16/10/17.

LAURENT, S.; DUTZ, S.; HAFELI, U. O.; MAHMOUDI, M. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**. [S.l.], v. 166, p. 8–23, 2011. DOI: 10.1016/j.cis.2011.04.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868611000972>. Acesso em: 16/10/17.

LIM, M. W., LAU, E. V., POH, P. E. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil — Present works and future directions. **Marine Pollution Bulletin**. [S.l.], v. 109, p. 14–45, 2016. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.04.023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X16302247>. Acesso em: 19/07/17.

MARTÍN, E. M.; DÍAZ, M. P.; MARTÍNEZ, L. A.; SANZ, R. R. Factores que influyen en la estabilidad de emulsiones de petróleo crudo y aceite de transmisión con soluciones de

tensoactivo.” **Revista Cubana de Ingeniería**. [S.l.], v. 7, n. 1, p. 43–49, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1234/rci.v7i1.499>. Disponível em: <http://rci.cujae.edu.cu/index.php/rci/article/view/499>. Acesso em: 06/11/17.

MATHEWS, A. S., NARINE, S. Poly[N-Isopropyl acrylamide]-co-Polyurethane Copolymers for Controlled Release of Urea. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. [S.l.], v. 48, n. 15, p. 3236–3243, 2010. DOI: 10.1002/pola.24090. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.24090/abstract>. Acesso em: 20/10/17.

MONDAL, S.; MARTIN, D. Hydrolytic degradation of segmented polyurethane copolymers for biomedical applications. **Polymer Degradation and Stability**. [S.l.], v. 97, p. 1553-1561, 2012. Doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391012001462>. Acesso em: 20/08/17.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. p. 350 – 369.

RAKSHIT, A. K.; MOULIK, S. P. Physicochemistry of W/O Microemulsions: Formation, Stability, and Droplet Clustering. In: FANUN, M. **MICROEMULSIONS Properties and Applications**. [S. l.]: Taylor & Francis Group. 2008, p. 144: 17-51.

ROSANI, L. **Desenvolvimento e estudo da estabilidade de nanoemulsões do tipo óleo em água com óleos vegetais**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6562>. Acesso em: 17/09/17.

ROSSI, S.; FEDEL, M.; PETROLI, S.; DEFLORIAN, F. Accelerated weathering and chemical resistance of polyurethane powder coatings. **J. Coat. Technol. Res.** [S.l.], v. 13, n. 3, p. 427–437, 2016. DOI: 10.1007/s11998-015-9764-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11998-015-9764-2>. Acesso em: 23/09/17.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 4.

SHEPPARD, P. J.; SIMONS, K. L.; ADETUTU, E. M.; KADALI, K. K.; JUHASZ, A. L.; MANEFIELD, M.; SARMA, P. M.; LAL, B.; BALL, A. S. The application of a carrier-based bioremediation strategy for marine oil spills. **Marine Pollution Bulletin**. [S.l.], v. 84, p. 339–346, 2014. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.03.044. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X14001878>. Acesso em: 28/11/17.

Sigmaaldrich. Disponível em:

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/span8042860133843811?lang=pt®ion=BR&gclid=CjwKCAjwjzPBRAqEiwA6xTOYLWXd3sliBSctd9qZM0FqOnj0aM3WH9L_E4e8oEgo6lOCeJJ5SijtBoCOuQQAvD_BwE>. Acesso em 15/10/2017.

SILVA, M. A.; TAVARES, M. I. B.; NASCIMENTO, S. A. M.; RODRIGUES, E. J. R. Caracterização de Nanocompósitos de Poliuretano/Montmorilonita Organofílica por RMN de Baixo Campo. **Polímeros**. [S.l.], v. 22, n. 5, p. 481-485, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000064>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-1428201200500014&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em: 03/10/17.

SINGH, P.; RAJAT, J.; SRIVASTAVA, N.; BORTHAKUR, A.; PAL, D. B.; SINGH, R.; MADHAV, S.; SRIVASTAVA, P.; Tiwary, D.; MISHRA, P. K. Current and Emerging Trends in Bioremediation of Petrochemical Waste: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. [S.l.], v. 47, n. 3, p.155–201, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1318616>. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2017.1318616?journalCode=best20>>. Acesso em: 28/11/17.

SOUZA JR, F. G.; MARINS, J. A.; PINTO, J. C.; OLIVEIRA, G. E.; RODRIGUES, C. M.; LIMA, L. M. T. R. Magnetic field sensor based on a maghemite/polyaniline hybrid material. **J Mater Sci**. [S.l.], v. 45, p. 5012–5021, 2010. DOI: 10.1007/s10853-010-4321-y. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-010-4321-y>>. Acesso em: 16/10/17.

TADROS, T. F. **Emulsion Science and Technology: A General Introduction**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. p. 25–26. <https://doi.org/10.1002/9783527626564.ch1>. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527626564.ch1/summary>>. Acesso em: 23/09/17.

TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; NETO, S. C.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 115, p. 263–268, 2010. DOI: 10.1002/app. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.31096/abstract>>. Acesso em: 12/11/17.

VANDRHOFF, J. W.; BRADFORD, E. B.; TARKOWSKI, H.L.; SHAFFER, J. B.; WILEY, R. M. Inverse Emulsion Polymerization. **Advances in Chemistry**. [S.l.], v. 34, p. 32 – 51, 1962. DOI: 10.1021/ba-1962-0034.ch002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1962-0034.ch002>>. Acesso em: 26/11/17.

VELAYUTHAM, T. S.; MAJID, W. H. A.; AHMAD, A. B.; KANG, G. Y.; GAN, S. N. Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol, phthalic anhydride and oleic acid. **Progress in Organic Coatings**. [S.l.], v. 66, p. 67–371, 2009. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.08.013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944009001593>>. Acesso em: 28/11/17.

VERÍSSIMO, L. M. **Desenvolvimento de sistemas farmacêuticos emulsionados para veiculação gênica**. 2007. 66 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação Da Genética e Biologia e Molecular. Centro de Biociência. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal– RN, 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/16784/1/LourenaMV.pdf>>. Acesso em: 19/09/17.

WANG, X., GU, H., YANG, Z. The heating effect of magnetic fluids in an alternating magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S.l.], v. 293, p. 334–340, 2005. DOI:10.1016/j.jmmm.2005.02.028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885305001782>>. Acesso em: 20/10/17.

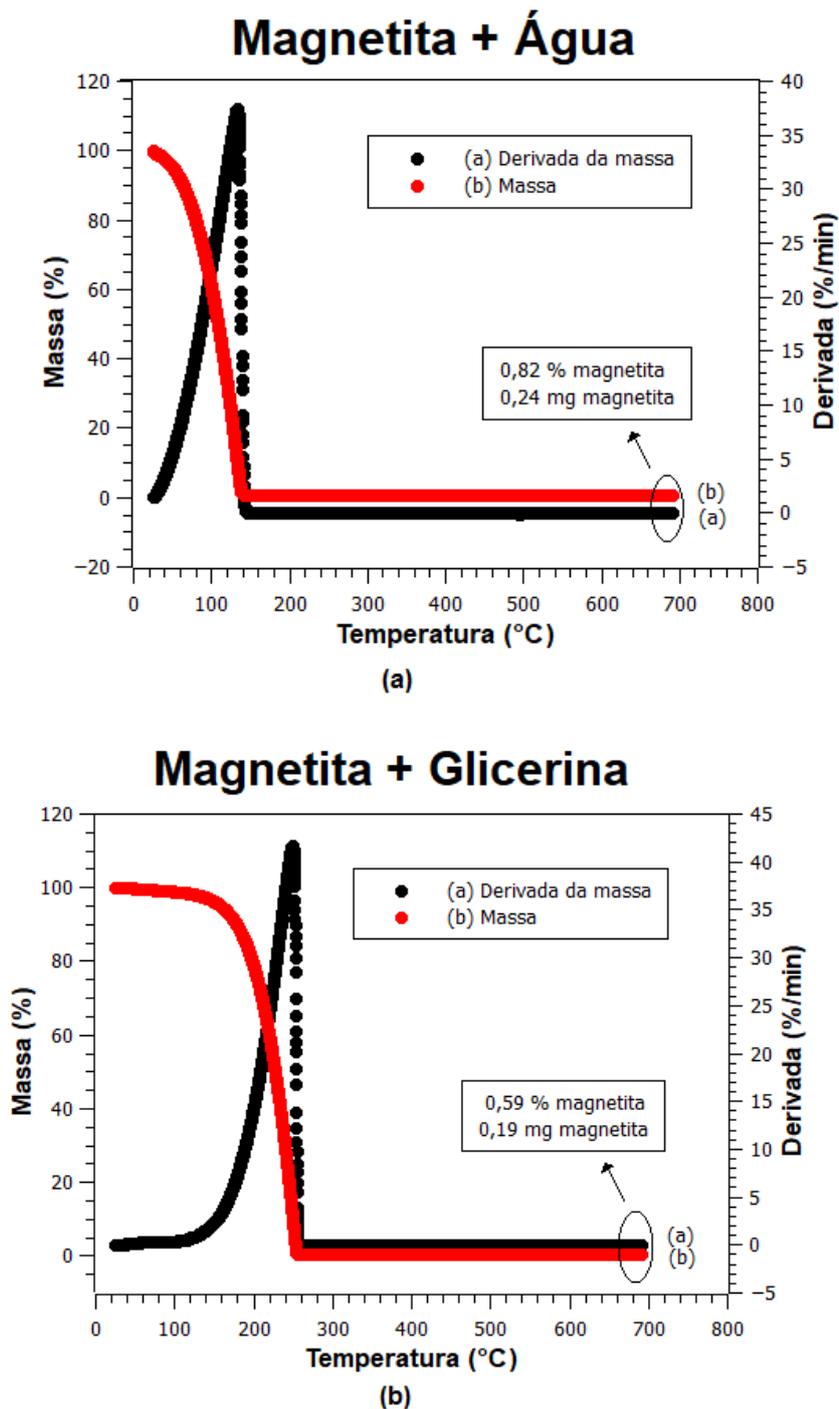
YEGANEH, H.; MEHDIZADEH, M. R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. **European Polymer Journal**. [S.l.], v. 40, p. 1233-1238, 2004. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2003.12.013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430570300329X>>. Acesso em: 03/10/17.

XIAOYU, N.; YUEJIN, W.; ZHENGYAN, W.; LI, W.; GUANNAN, Q.; LIXIANG, Y. A novel slow-release urea fertiliser: Physical and chemical analysis of its structure and study of its release mechanism. **biosystems engineering**. [S.l.], v. 115, p. 274 – 282, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.04.001>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1537511013000639>>. Acesso em: 28/11/17.

APÊNDICE A - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A TGA das amostras de magnetita retiradas durante o preparo para estimar a quantidade de nanopartículas para realizar a modificação da superfície e para estimar a quantidade de nanopartículas dispersa na glicerina introduzida na polimerização estão apresentadas na Figura 43.

Figura 43. Curva de degradação térmica das amostras contendo (a) Magnetita + água e (b) Magnetita + Glicerina



APÊNDICE B – MEMÓRIA DE CÁLCULO TGA

Como foi mostrado na seção 4.1.2, foi possível estimar a quantidade de nanopartículas contida na suspensão de água a partir da análise termogravimétrica. Para isso foram realizados os seguintes cálculos.

Sabendo que o volume de suspensão adicionada no TGA foi de 20 μL , que continha 29,498 mg. E assumindo que toda massa não degradada é a magnetita (0,82% massa). Então,

$$mmag(mg) = m_{inicial}(mg) \times \%m_{\text{á ssica nã odegradada}} = 29,498 \times 0,0082 = 0,24 \text{ mg magnetita}$$

Como as partículas estão suspensa em 95 mL de água, calculou quanto de magnetita tem no volume total.

$$mmag(g) = \frac{0,24 \text{ mg}}{0,02 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 95 \text{ mL} = 1,14 \text{ g magnetita (em 95 mL)}$$

Desejando obter 1% de material magnético e 0,3% de surfactante em suspensão, acha-se a massa total de suspensão desejada e a massa de citrato de sódio (surfactante).

$$mtotalsuspensã o(g) = \frac{1,14 \text{ g magnetita}}{1\% \text{ magnetita}} = 114 \text{ g suspensã o}$$

$$msurfactante(g) = mtotalsuspensã o(g) \times 0,3\% = 114 \text{ g} \times \frac{0,3}{100} = 0,34 \text{ g surfactante.}$$

Por fim, calcula-se a quantidade de água necessária para o fechamento do balanço.

$$m \acute{a} gua(g) = mtotalsuspensã o - mmagnetita - msurfactante = 114 - 1,14 - 0,34 = 112,52 \text{ g \acute{a} gua.}$$

Porém, a quantidade de água em 95 mL de suspensão é maior do que o desejado.

$$m \acute{a} guainicial(mg) = msuspensã oinicial(mg) - mmagnetitainicial(mg)$$

$$m \acute{a} guainicial(mg) = 29,498 - 0,24 = 29,258 \text{ mg \acute{a} gua}$$

$$m \acute{a} gua(g) = \frac{29,258 \text{ mg}}{0,02 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 95 \text{ mL} = 138,98 \text{ g \acute{a} gua (em 95 mL)}$$

Dessa forma, é necessário remover água da suspensão.

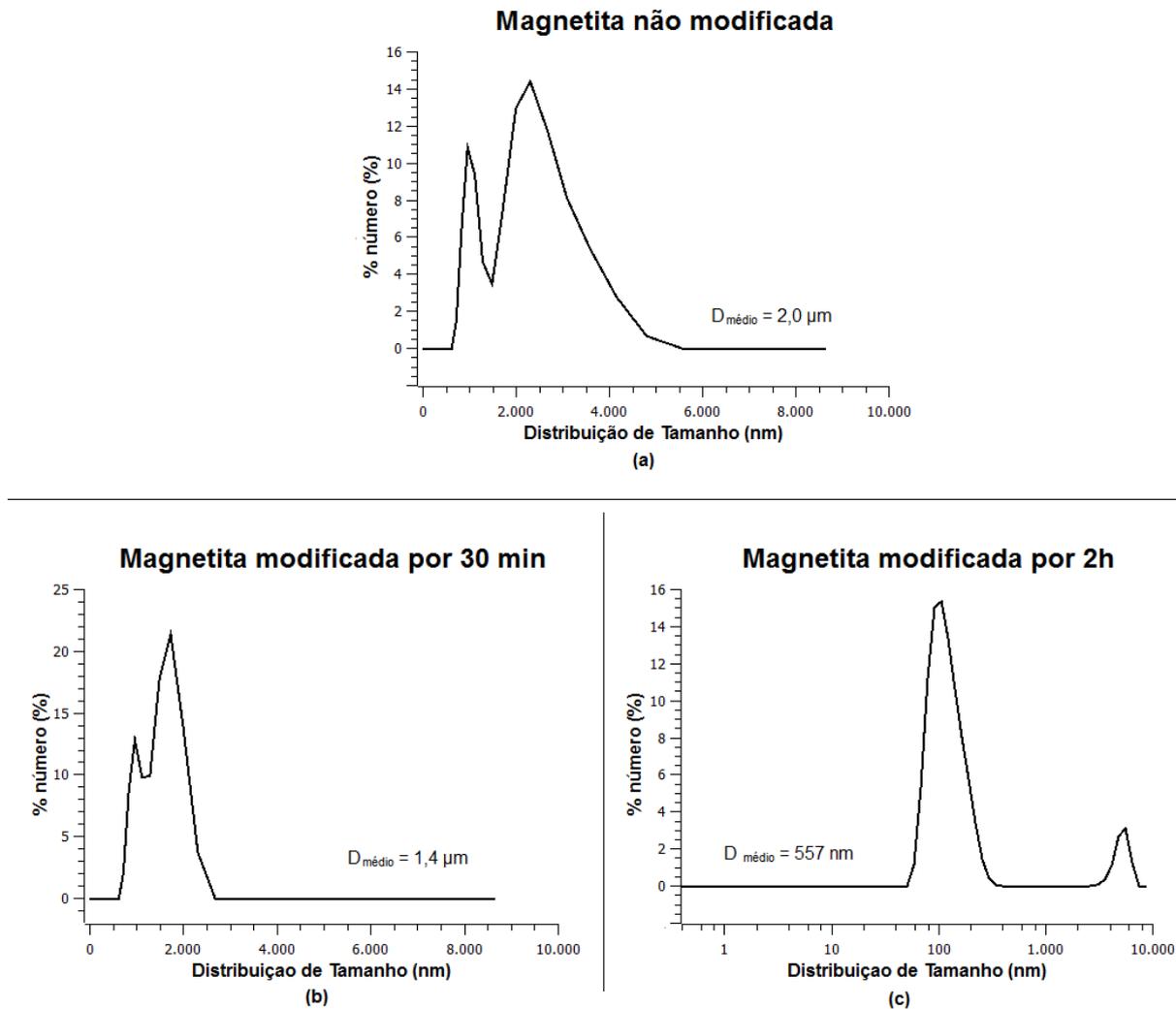
$$m \acute{a} guaremovida(g) = massa \acute{a} gua(em 95 \text{ mL})(g) - m \acute{a} guarequerida(g)$$

$$m \acute{a} guaremovida(g) = 138,98 - 112,52 = 26,46 \text{ g \acute{a} guaremovida.}$$

APÊNDICE C - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO MÉDIO MAGNETITA

A distribuição de tamanho médio das partículas de magnetita (Fig. 44) mostram que logo após o preparo das partículas magnéticas, assim como após 30 minutos de modificação da superfície, as partículas apresentam distribuição de tamanho bimodal com tamanho médio de 2,0 μm e 1,4 μm , respectivamente. Após 2h de modificação percebe-se que a distribuição de tamanho é predominantemente unimodal com tamanho médio de 557 nm, entretanto com a maior população de partículas próximo a 100 nm, e com uma pequena fração não modificada e possivelmente aglomerada próximo a 10 μm .

Figura 44. Distribuição de tamanho médio das partículas de magnetita (a) não modificada, (b) modificada por 30 min e (c) modificada por 2 h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE D – ABSORÇÃO DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.

Figura 45. FTIR das amostras de PU via indução magnética por grupo de concentração da fase dispersa contendo 3%, 5%, 7% e ponto central.

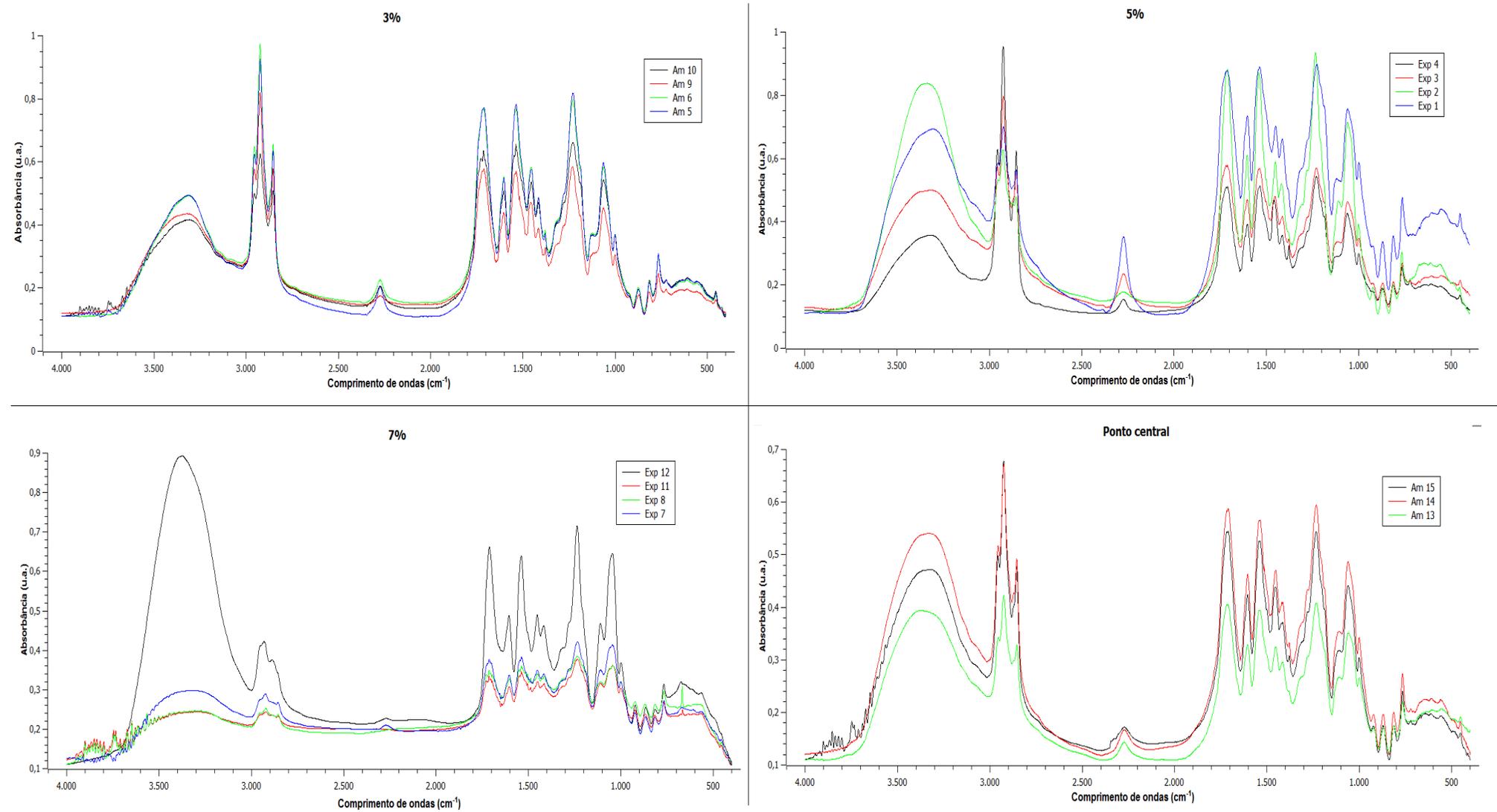
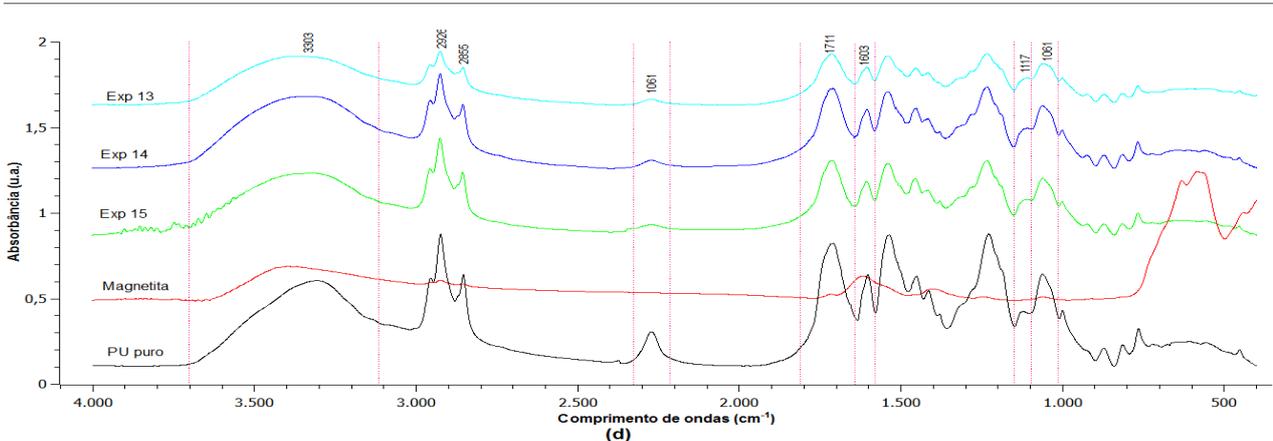
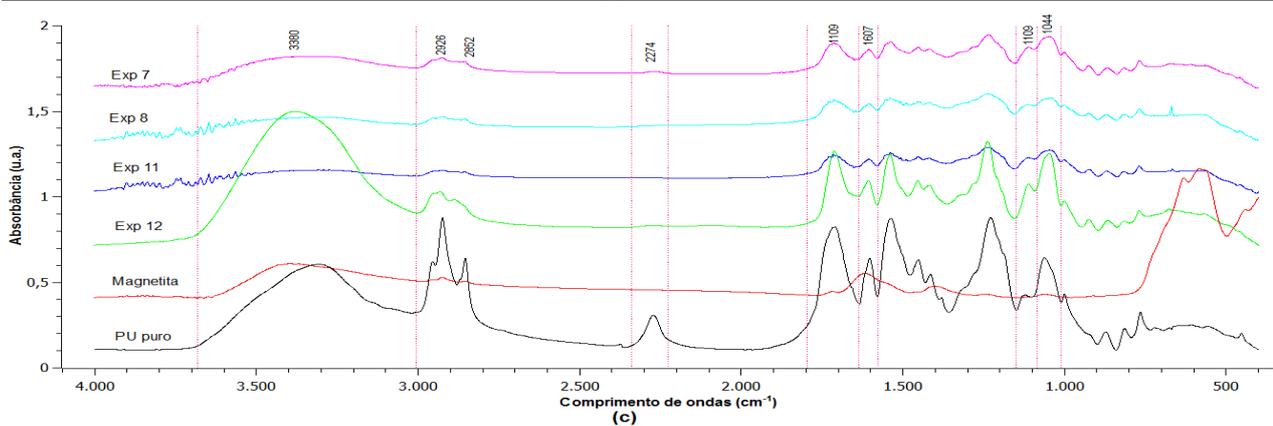
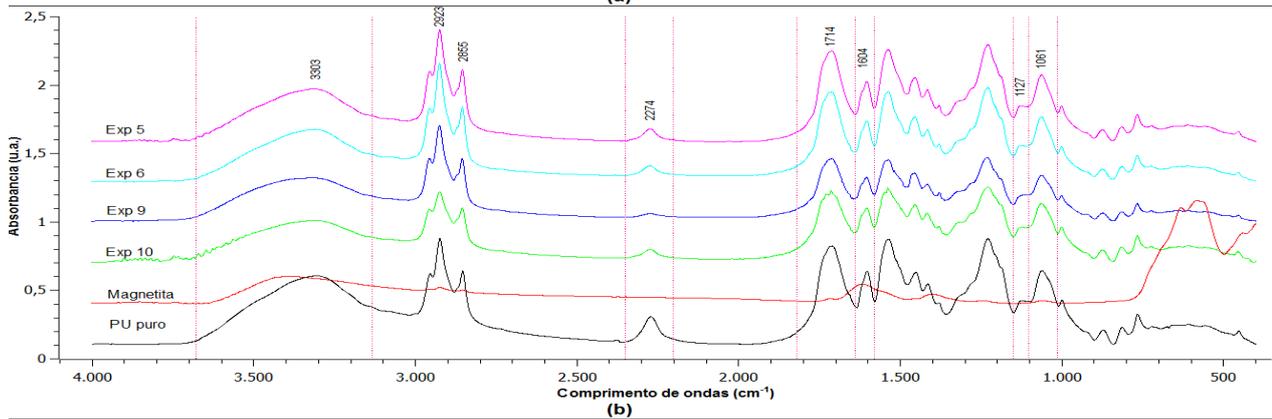
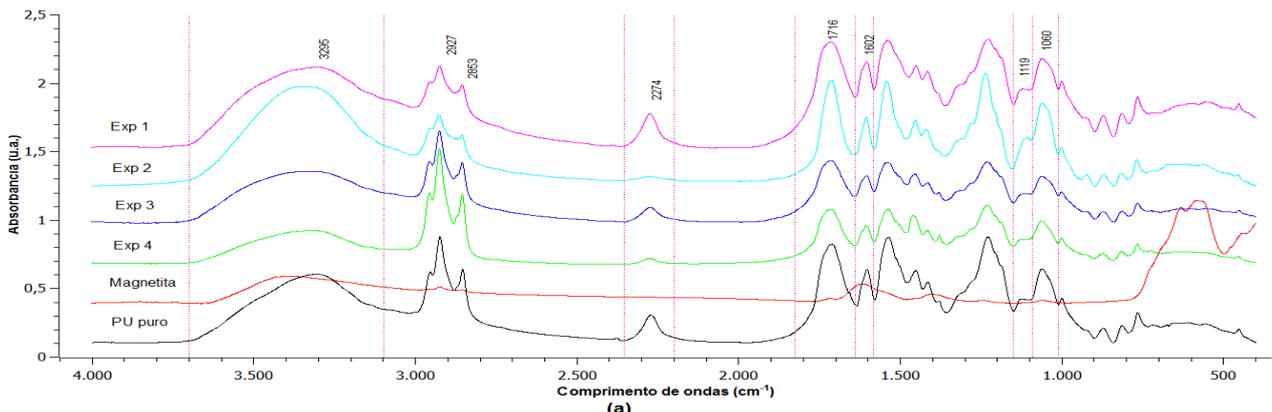


Figura 46. Comparação dos espectros de FTIR das amostras de PU via indução magnética com magnetita.



APÊNDICE E – ANOVA

As Tabelas 22-25 mostram os resultados da análise estatística feita pelo método ANOVA das variáveis que não apresentaram significância estatisticamente, portanto foram excluídas na escolha da melhor condição de preparação do poliuretano via indução magnética.

Tabela 22. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo *Software Statistica 10* para avaliação da primeira temperatura máxima de degradação no TGA.

Effect Estimates; Var.:T(dTGA-Est1); R-sqr=.82026; Adj:.49674 (Jessica-111217) 3 3-level factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=42.98333 DV: T(dTGA-Est1)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt
Mean/Interc.	273,5833	1,892603	144,5540	0,000000	268,7182	278,4484	273,5833	1,892603	268,7182	278,4484
(1)Tempo (L)	-8,7500	4,635911	-1,8874	0,117746	-20,6670	3,1670	-4,3750	2,317955	-10,3335	1,5835
Tempo (Q)	4,7917	3,411938	1,4044	0,219174	-3,9790	13,5623	2,3958	1,705969	-1,9895	6,7812
(2)Corrente(L)	-8,0000	4,635911	-1,7257	0,145001	-19,9170	3,9170	-4,0000	2,317955	-9,9585	1,9585
Corrente(Q)	4,0417	3,411938	1,1846	0,289422	-4,7290	12,8123	2,0208	1,705969	-2,3645	6,4062
(3)Emulsao (L)	2,7500	4,635911	0,5932	0,578864	-9,1670	14,6670	1,3750	2,317955	-4,5835	7,3335
Emulsao (Q)	-4,7083	3,411938	-1,3800	0,226114	-13,4790	4,0623	-2,3542	1,705969	-6,7395	2,0312
1L by 2L	-21,0000	6,556168	-3,2031	0,023912	-37,8532	-4,1468	-10,5000	3,278084	-18,9266	-2,0734
1L by 3L	1,5000	6,556168	0,2288	0,828094	-15,3532	18,3532	0,7500	3,278084	-7,6766	9,1766
2L by 3L	0,0000	6,556168	0,0000	1,000000	-16,8532	16,8532	0,0000	3,278084	-8,4266	8,4266

Tabela 23. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo *Software Statistica 10* para avaliação da segunda temperatura máxima de degradação no TGA.

Effect Estimates; Var.:T(dTGA-Est2); R-sqr=.7713; Adj:.35963 (Jessica-111217) 3 3-level factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=33.43333 DV: T(dTGA-Est2)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt
Mean/Interc.	357,3333	1,669165	214,0791	0,000000	353,0426	361,6241	357,3333	1,669165	353,0426	361,6241
(1)Tempo (L)	-3,0000	4,088602	-0,7337	0,496045	-13,5101	7,5101	-1,5000	2,044301	-6,7550	3,7550
Tempo (Q)	-3,3333	3,009130	-1,1077	0,318396	-11,0685	4,4019	-1,6667	1,504565	-5,5343	2,2009
(2)Corrente(L)	7,5000	4,088602	1,8344	0,126057	-3,0101	18,0101	3,7500	2,044301	-1,5050	9,0050
Corrente(Q)	-0,3333	3,009130	-0,1108	0,916105	-8,0685	7,4019	-0,1667	1,504565	-4,0343	3,7009
(3)Emulsao (L)	-8,0000	4,088602	-1,9567	0,107748	-18,5101	2,5101	-4,0000	2,044301	-9,2550	1,2550
Emulsao (Q)	0,6667	3,009130	0,2215	0,833430	-7,0685	8,4019	0,3333	1,504565	-3,5343	4,2009
1L by 2L	7,0000	5,782156	1,2106	0,280140	-7,8635	21,8635	3,5000	2,891078	-3,9318	10,9318
1L by 3L	4,0000	5,782156	0,6918	0,519876	-10,8635	18,8635	2,0000	2,891078	-5,4318	9,4318
2L by 3L	-14,0000	5,782156	-2,4212	0,060025	-28,8635	0,8635	-7,0000	2,891078	-14,4318	0,4318

Tabela 24. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo *Software Statistica 10* para avaliação da massa degradada no TGA.

Effect Estimates; Var.:T(Massa_degradada); R-sqr=.38405; Adj:0. (Jessica-111217) 3 3-level factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=1.713178 DV: T(Massa_degradada)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95. % Cnf.Limt	+95. % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95. % Cnf.Limt	+95. % Cnf.Limt
Mean/Interc.	94,64833	0,377842	250,4969	0,000000	93,67706	95,61961	94,64833	0,377842	93,67706	95,61961
(1)Tempo (L)	0,49750	0,925521	0,5375	0,613950	-1,88163	2,87663	0,24875	0,462761	-0,94081	1,43831
Tempo (Q)	-0,03167	0,681165	-0,0465	0,964720	-1,78266	1,71932	-0,01583	0,340583	-0,89133	0,85966
(2)Corrente(L)	1,27500	0,925521	1,3776	0,226794	-1,10413	3,65413	0,63750	0,462761	-0,55206	1,82706
Corrente(Q)	0,21083	0,681165	0,3095	0,769411	-1,54016	1,96182	0,10542	0,340583	-0,77008	0,98091
(3)Emulsao (L)	-0,58750	0,925521	-0,6348	0,553480	-2,96663	1,79163	-0,29375	0,462761	-1,48331	0,89581
Emulsao (Q)	-0,01667	0,681165	-0,0245	0,981426	-1,76766	1,73432	-0,00833	0,340583	-0,88383	0,86716
1L by 2L	0,26500	1,308884	0,2025	0,847536	-3,09959	3,62959	0,13250	0,654442	-1,54980	1,81480
1L by 3L	-0,80000	1,308884	-0,6112	0,567779	-4,16459	2,56459	-0,40000	0,654442	-2,08230	1,28230
2L by 3L	0,13500	1,308884	0,1031	0,921860	-3,22959	3,49959	0,06750	0,654442	-1,61480	1,74980

Tabela 25. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo *Software Statistica 10* para avaliação da quantidade de isocianato livre apresentado no FTIR.

Effect Estimates; Var.:NCO_Livre(h_FTIR); R-sqr=.81518; Adj:.4825 (Jessica-111217) 3 3-level factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=36.91276 DV: NCO_Livre(h_FTIR)										
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95. % Cnf.Limt	+95. % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95. % Cnf.Limt	+95. % Cnf.Limt
Mean/Interc.	8,7069	1,753871	4,96440	0,004232	4,1985	13,21539	8,70693	1,753871	4,1985	13,21539
(1)Tempo (L)	-10,4631	4,296089	-2,43549	0,058980	-21,5065	0,58035	-5,23155	2,148044	-10,7533	0,29017
Tempo (Q)	-6,1285	3,161836	-1,93828	0,110313	-14,2563	1,99923	-3,06426	1,580918	-7,1281	0,99961
(2)Corrente(L)	-1,9593	4,296089	-0,45607	0,667463	-13,0028	9,08412	-0,97966	2,148044	-6,5014	4,54206
Corrente(Q)	-2,7899	3,161836	-0,88237	0,417973	-10,9177	5,33785	-1,39495	1,580918	-5,4588	2,66893
(3)Emulsao (L)	-9,6568	4,296089	-2,24782	0,074480	-20,7003	1,38662	-4,82841	2,148044	-10,3501	0,69331
Emulsao (Q)	5,6422	3,161836	1,78447	0,134419	-2,4856	13,76995	2,82110	1,580918	-1,2428	6,88498
1L by 2L	9,2998	6,075587	1,53068	0,186407	-6,3180	24,91759	4,64990	3,037794	-3,1590	12,45880
1L by 3L	0,4921	6,075587	0,08100	0,938587	-15,1257	16,10989	0,24605	3,037794	-7,5628	8,05495
2L by 3L	-2,8864	6,075587	-0,47507	0,654762	-18,5041	12,73144	-1,44318	3,037794	-9,2521	6,36572

Nas Tabelas 26-27 são apresentados os resultados dos fatores levados em consideração na melhor condição de polimerização do PU via indução magnética.

Tabela 26. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo *Software Statistica 10* para avaliação do rendimento das reações do planejamento fatorial.

Effect Estimates; Var.:Rendimento; R-sqr=.90897; Adj.:.74513 (Jessica-111217) 3 3-level factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=44.59627 DV: Rendimento										
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95. % Cnf.Limt	+95. % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95. % Cnf.Limt	+95. % Cnf.Limt
Mean/Interc.	68,4269	1,927785	35,49510	0,000000	63,4714	73,38245	68,4269	1,927785	63,4714	73,38245
(1)Tempo (L)	-12,3238	4,722090	-2,60982	0,047680	-24,4623	-0,18529	-6,1619	2,361045	-12,2312	-0,09265
Tempo (Q)	-13,8479	3,475364	-3,98460	0,010483	-22,7816	-4,91422	-6,9240	1,737682	-11,3908	-2,45711
(2)Corrente(L)	-3,2639	4,722090	-0,69119	0,520219	-15,4024	8,87466	-1,6319	2,361045	-7,7012	4,43733
Corrente(Q)	-2,9262	3,475364	-0,84199	0,438198	-11,8599	6,00748	-1,4631	1,737682	-5,9300	3,00374
(3)Emulsao (L)	-21,8992	4,722090	-4,63761	0,005645	-34,0377	-9,76068	-10,9496	2,361045	-17,0189	-4,88034
Emulsao (Q)	-2,9770	3,475364	-0,85659	0,430802	-11,9107	5,95675	-1,4885	1,737682	-5,9553	2,97838
1L by 2L	-5,0177	6,678044	-0,75137	0,486269	-22,1841	12,14877	-2,5088	3,339022	-11,0921	6,07439
1L by 3L	11,3594	6,678044	1,70101	0,149682	-5,8071	28,52586	5,6797	3,339022	-2,9035	14,26293
2L by 3L	7,4493	6,678044	1,11549	0,315362	-9,7171	24,61577	3,7247	3,339022	-4,8586	12,30788

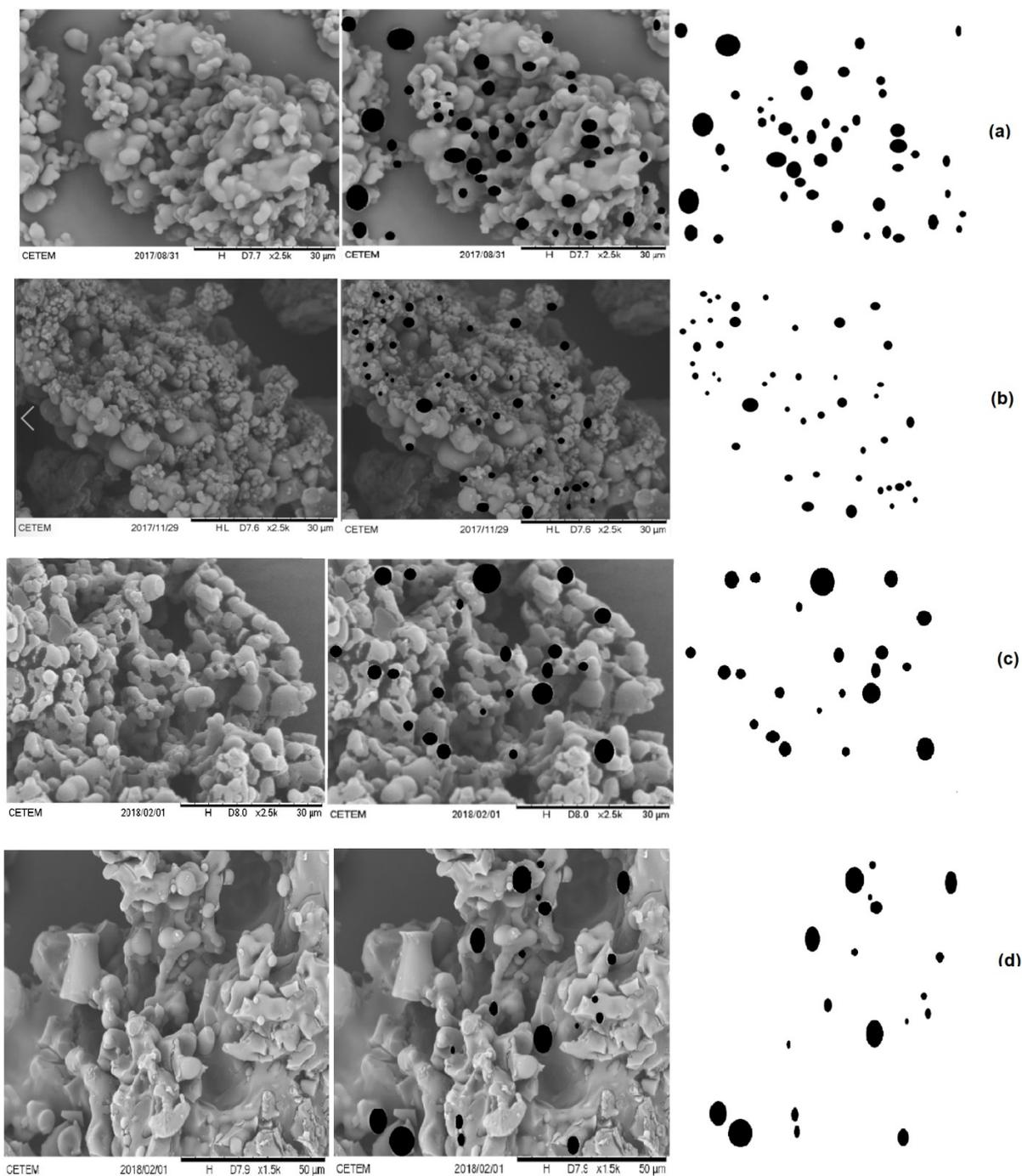
Tabela 27. Análise de Variância (ANOVA) gerada pelo *Software Statistica 10* para avaliação da fração gel.

Effect Estimates; Var.:Fracao_Gel; R-sqr=.87897; Adj.:.66112 (Jessica-111217) 3 3-level factors, 1 Blocks, 15 Runs; MS Residual=55.25304 DV: Fracao_Gel										
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-95. % Cnf.Limt	+95. % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95. % Cnf.Limt	+95. % Cnf.Limt
Mean/Interc.	62,9156	2,145791	29,32045	0,000001	57,3996	68,43150	62,91557	2,145791	57,3996	68,43150
(1)Tempo (L)	-11,2819	5,256093	-2,14643	0,084626	-24,7931	2,22936	-5,64093	2,628047	-12,3965	1,11468
Tempo (Q)	-10,6972	3,868380	-2,76530	0,039585	-20,6412	-0,75325	-5,34862	1,934190	-10,3206	-0,37662
(2)Corrente(L)	10,6572	5,256093	2,02759	0,098413	-2,8540	24,16844	5,32861	2,628047	-1,4270	12,08422
Corrente(Q)	0,8872	3,868380	0,22934	0,827689	-9,0568	10,83117	0,44359	1,934190	-4,5284	5,41559
(3)Emulsao (L)	-19,2407	5,256093	-3,66064	0,014585	-32,7519	-5,72944	-9,62033	2,628047	-16,3759	-2,86472
Emulsao (Q)	1,3348	3,868380	0,34506	0,744089	-8,6092	11,27882	0,66742	1,934190	-4,3046	5,63941
1L by 2L	-6,7442	7,433239	-0,90731	0,405848	-25,8520	12,36353	-3,37211	3,716619	-12,9260	6,18177
1L by 3L	-10,3699	7,433239	-1,39508	0,221794	-29,4777	8,73780	-5,18497	3,716619	-14,7388	4,36890
2L by 3L	-13,5044	7,433239	-1,81675	0,128947	-32,6121	5,60339	-6,75218	3,716619	-16,3061	2,80170

APÊNDICE F – IMAGE J

As Figuras 47 mostram os pontos selecionados nas imagens da SEM utilizados para estimar o tamanho médio das partículas em cada modo de preparo.

Figura 47. Imagens da SEM utilizadas para estimar o tamanho médio das partículas de (a) PU puro via IM, (b) PU carregado com 3% de ureia via IM, (c) PU puro via AC e (d) PU carregado com 3% de ureia via AC.

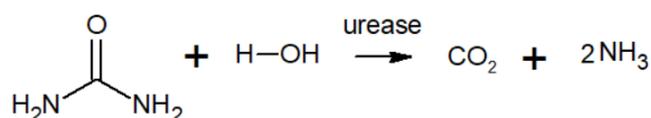


IM = indução magnética

AC = aquecimento convencional.

APÊNDICE G - TESTE DE LIBERAÇÃO DO PU

Como as amostras de PU puro não contêm ureia, não faz sentido calcular a porcentagem de ureia liberada, mas sabemos pela reação química apresentada no tópico 4.4.11 e mostrada a seguir, que a urease, enzima utilizada no teste enzimático, converte compostos nitrogenados hidratados em amônia. Portanto, as moléculas de PU não reticuladas poderiam sofrer essa conversão.



A Tabela 28 mostra a porcentagem de PU liberado, calculado pela Equação 8, das partículas de PU puro contendo a mesma quantidade de partículas carregadas com ureia, 47,5 mg, a fim de comprovar que o nitrogênio detectado no teste de liberação de ureia das partículas carregadas com 3% de ureia pertence ao fertilizante e não ao polímero.

$$\% \text{PU liberado} = \frac{\text{Massa de PU detectado no teste}}{\text{Massa de PU adicionado em água}} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

Tabela 28. Massa de nitrogênio detectada no teste de liberação do PU puro preparada via aquecimento convencional e indução magnética.

Tempo (h)	% PU liberado (%) Aquecimento convencional	% PU liberado (%) Indução magnética
0	0,01	0,09
3	0,42	0,26
6	0,14	0,07
24	0,28	0,08
27	0,18	0,08
48	0,54	0,31

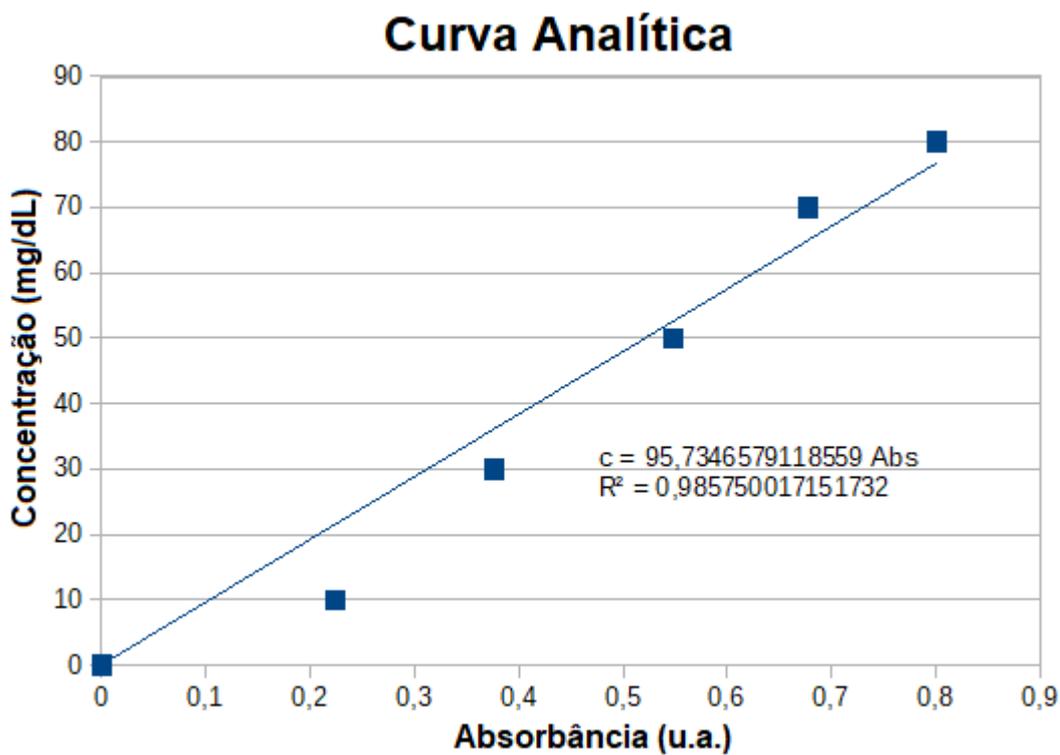
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado nas 48 h de teste, a quantidade de polímero detectado pela espectroscopia de UV não atingiu 1%, portanto pode-se garantir que a absorvância nas partículas de PU carregada com ureia é referente ao fertilizante.

APÊNDICE H - TESTE DE LIBERAÇÃO UREIA (CURVA ANALÍTICA)

A curva analítica do teste de liberação de ureia usada para obter a concentração de ureia é apresentada na Figura 48.

Figura 48. Curva analítica para obter a concentração de ureia liberada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE I - TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- SANTIAGO, J. P.; BEDOR, P. B. A.; LEITE, S. G. F.; SOUZA JR., F. G. One-Pot synthesis of polyurethane/urea microspheres pelo. In: Fifth International Conference on Natural Polymers and Biomaterials Fifth International Conference on Natural Polymers and Biomaterials, 2017, Rio de Janeiro. **Anais impresso. Rio de Janeiro:** Synergia editora: Universidade Federal do Rio de Janeiro, ISBN/ISSNO: 9788568483480, 2017. p. 173.

- SANTIAGO, J. P.; AMARAL, Y. M. C.; LEITE, S. G. F.; SOUZA JR., F. G. Polyurethane/urea microspheres obtained via reverse microemulsion pelo. In: XVI Brazil MRS Meeting Gramado 2017, 2017, Gramado. **Anais digital.** <http://www.sbpmat.org.br/16encontro/anais/pdfs/plenary/BR2V.pdf>. ISBN/ISSNO: 9788563273352, 2017.

- SANTIAGO, J. P.; AMARAL, Y. M. C.; MARQUES, F. D.; BEDOR, P. B. A.; LEITE, S. G. F.; SOUZA JR., F. G. Partícula de Poliuretano carregado com ureia para biorremediação pelo. In: 14° Congresso Brasileiro de Polímeros, 14, 2017, São Paulo. **Anais digital.** <http://www.cbpol.com.br/anais/2017/pdfs/plenary/16-032.pdf>. ISBN: 978-85-63273-37-6, 2017.