

REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM UM MEIO AQUOSO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DISPERSAS EM MATRIZ DE PARAFINA*

Gabriel Burlandy Mota de Melo¹
André Ben-Hur da Silva Figueiredo²
Ronaldo Sergio de Biasi³

Resumo

Manchas de óleo em um meio aquoso foram removidas utilizando compósitos de parafina com nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4), níquel (NiFe_2O_4) e níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$), nas proporções de 13,0% e 28,5% em peso. Para avaliar a eficiência da remoção, foi determinada a velocidade dos compósitos ao serem acoplados a uma mancha de óleo na superfície da água e submetidos ao campo magnético de um ímã permanente. O melhor desempenho foi obtido com o compósito de parafina contendo 13,0% em peso de ferrita de níquel-zinco.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas; Remoção de manchas de óleo.

OIL SLICK REMOVAL IN AN AQUEOUS MEDIUM USING MAGNETIC NANOPARTICLES DISPERSED IN A WAX MATRIX

Abstract

Oil slicks in an aqueous medium were removed using composites of paraffin with cobalt ferrite (CoFe_2O_4), nickel ferrite (NiFe_2O_4) and nickel-zinc ferrite ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) at 13.0 wt% and 28.5 wt%. The removal efficiency was determined by measuring the speed of the composites when they were coupled to an oil slick on the water surface and subjected to the magnetic field of a permanent magnet. The best performance was achieved with the paraffin composite containing 13.0 wt% of nickel-zinc ferrite.

Keywords: Magnetic nanoparticles; Oil slick removal.

¹ Licenciado em Física, M.C., doutorando, Laboratório de Ressonância Magnética, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Bacharel em Física, D.C., professor, Laboratório de Ressonância Magnética, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Engenheiro Eletrônico, Ph.D., professor, Laboratório de Ressonância Magnética, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O derramamento de óleo em oceanos tem acontecido desde que a indústria passou a extrair petróleo em alto mar e transportá-lo em grandes navios. Derramamentos desse tipo ocorrem em todo o mundo, tendo como causa principal o rompimento de cascos de navios. Em alguns casos, o vazamento ocorre diretamente do poço, como aconteceu no golfo do México, em 2010, onde se estima que vazaram entre 800 milhões a 1,1 bilhão de litros de óleo cru em um período de 84 dias, causando sérios danos ao ecossistema e às atividades pesqueiras [1-6].

Para planejar uma remoção eficiente de manchas de petróleo, é necessário conhecer as características dos ambientes atingidos e dos impactos ambientais esperados [7-9]. De acordo com os órgãos ambientais, uma limpeza eficiente é aquela em que a remoção do contaminante se dá com um mínimo de impactos ambientais adicionais ao ecossistema e que favorece a recuperação do ambiente no menor tempo possível [10].

Com a finalidade de contribuir com um método ativo de remoção de óleo da água, Carvalho e Figueiredo [11] estudaram o uso de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) para a remoção de manchas de óleo na superfície da água. Nesse método, as nanopartículas foram depositadas diretamente na mancha de óleo e, em seguida, aplicou-se um campo magnético externo, fazendo com que a mancha se movimentasse na direção do campo.

Para remediar o fato de que, no método mencionado acima, as nanopartículas se desprendiam da mancha e se precipitavam no fundo do reservatório, é proposto no presente trabalho que se use um compósito parafina-ferrita. A parafina tem uma dupla função: manter as nanopartículas aderidas à mancha e aumentar a adsorção do óleo.

A utilização de partículas de dimensões nanométricas é desejável devido à grande área superficial, que aumenta a área da interface entre a ferrita e a parafina, e às propriedades superparamagnéticas, que facilitam a reutilização do compósito.

1.1 Objetivo

Este estudo teve por objetivo sintetizar ferritas de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método de combustão, adicioná-las a uma matriz de parafina e verificar a capacidade dos compósitos assim formados de adsorver e movimentar manchas de óleo em meio aquoso.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizadas e caracterizadas amostras de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e ferrita mista de níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

As ferritas foram fabricadas por reação de combustão [12-13], utilizando como combustível a glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), na razão molar glicina/nitrato (G/N) de 1,5.

O compósito parafina-ferrita foi mantido no estado líquido até ser aplicado a uma mancha com 2 g de óleo, solidificando-se em seguida. A movimentação do conjunto foi feita pela aplicação de um campo magnético, sendo determinada a velocidade média de arrasto.

Por fim, foi determinada a capacidade de adsorção de óleo pela parafina.

2.1 Materiais Utilizados

Para a produção das três ferritas foram usados os nitratos $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, com 98% de pureza, da marca Aldrich, e glicina $C_2H_5NO_2$, com 98,5% de pureza, da marca Aldrich, dissolvidos em água deionizada para formar quatro soluções precursoras.

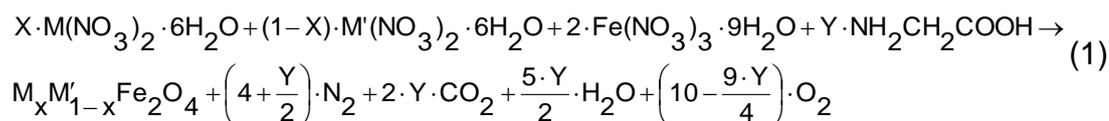
Para fabricação do compósito foi usada cera de parafina pura da marca Aldrich; o óleo empregado nos testes de arraste e adsorção foi da marca SAE 20 W 40, Havoline Texaco.

Para determinar a velocidade de arraste da mancha de óleo, foram utilizados um tanque de ondas de 2500 cm², marca PASCO SCIENTIFIC modelo WA-9773, e um ímã permanente de $Nd_2Fe_{14}B$, com uma intensidade de campo magnético de aproximadamente 0,32 T.

2.2 Preparação das Ferritas

Utilizando uma placa quente a 100 °C, foi evaporada a água excedente na solução precursora e em seguida ocorreu a ignição, gerando uma combustão homogênea.

A glicina é o combustível da reação, sendo reduzida pelos íons dos nitratos. Obedecendo ao equilíbrio estequiométrico, a reação exotérmica pode ser expressa como:



em que M e M' são os íons divalentes envolvidos (Co e Ni), X é o número de mols de um dos nitratos e Y é o número de mols de glicina.

A temperatura de combustão foi controlada ajustando a razão entre a massa de glicina e a massa dos nitratos (G/N) em 1,5.

2.3 Caracterização das Ferritas

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado a partir dos difratogramas obtidos em um difratômetro de Raios X Expert Pro Panalitical com radiação $Cu K\alpha$ (1,5418 Å), do Setor de Cristalografia e Raios X do Departamento de Física Aplicada do CBPF. Foi empregado para análise o software TOPAS, que tem como base o método Rietveld e utiliza os Parâmetros Fundamentais de Perfil.

Os espectros de ressonância ferromagnética das amostras foram obtidos à temperatura ambiente no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia, em um espectrômetro Varian E-12. Os espectros foram registrados usando os seguintes parâmetros: frequência de microondas, 9,5 GHz; frequência de modulação, 100 kHz.

2.4 Preparação do Compósito

Foram preparados 2g de compósito, constituído de parafina com ferrita, nas proporções de 13,0% e 28,5% em peso para cada ferrita.

A parafina foi aquecida e, em seguida, a ferrita foi adicionada. A mistura foi mantida a uma temperatura constante e agitada à frequência de 1200 rpm por 10 minutos.

Para o aquecimento da parafina foram usadas as temperaturas de 60°C e 90°C, com a finalidade de investigar a eficiência da dispersão da ferrita na matriz.

2.5 Determinação da Velocidade de Arraste da Mancha de Óleo

Após o lançamento do compósito na mancha, determinou-se o tempo de deslocamento ao longo de 10 cm, devido ao campo magnético aplicado pelo ímã, fixado no tanque. A medição foi repetida vinte vezes para cada um dos três blocos. Por fim, foi determinado o módulo da velocidade de arraste para cada compósito.

2.6 Capacidade de Adsorção de Óleo

A capacidade de adsorção de óleo pela parafina foi investigada derramando 1 g de parafina líquida em um béquer contendo 20 g de óleo. Depois de solidificada, a parafina foi retirada e pesada. O procedimento foi repetido 20 vezes para as temperaturas de 60 °C e 90 °C.

A capacidade adsorção foi definida como:

$$\% A = \frac{m_{po} - m_p}{m_p} \times 100$$

Onde: m_{po} é a massa final de parafina com óleo e m_p a massa de parafina derramada [15].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratogramas de Raios X

A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras de CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Em cada difratograma, as linhas azul, preta e verde representam as fases formadas em cada amostra. A linha vermelha representa os difratogramas gerados pelo método de Rietveld e a linha cinza, localizada abaixo, é a representação do resíduo do processamento, que corresponde à diferença entre o difratograma experimental e o difratograma gerado pelo método de Rietveld. Os pequenos traços verticais localizados abaixo da linha cinza representam os picos coincidentes do difratograma gerado pelo método de Rietveld e pelo difratograma experimental.

Para a análise da fase ferrita na amostra de ferrita de cobalto, fez-se uso da ficha ICSD – 39131; para a amostra de ferrita de níquel, fez-se uso da ficha ICSD – 40040; para a amostra de ferrita mista de níquel-zinco, fez-se uso da ficha ICSD – 182240; para a verificação das fases maghemita e tainita, fez-se uso das fichas ICSD – 87121 e ICSD – 103556, respectivamente.

A elevação da linha de base até aproximadamente 15° se deve ao sinal produzido pelo porta-amostra.

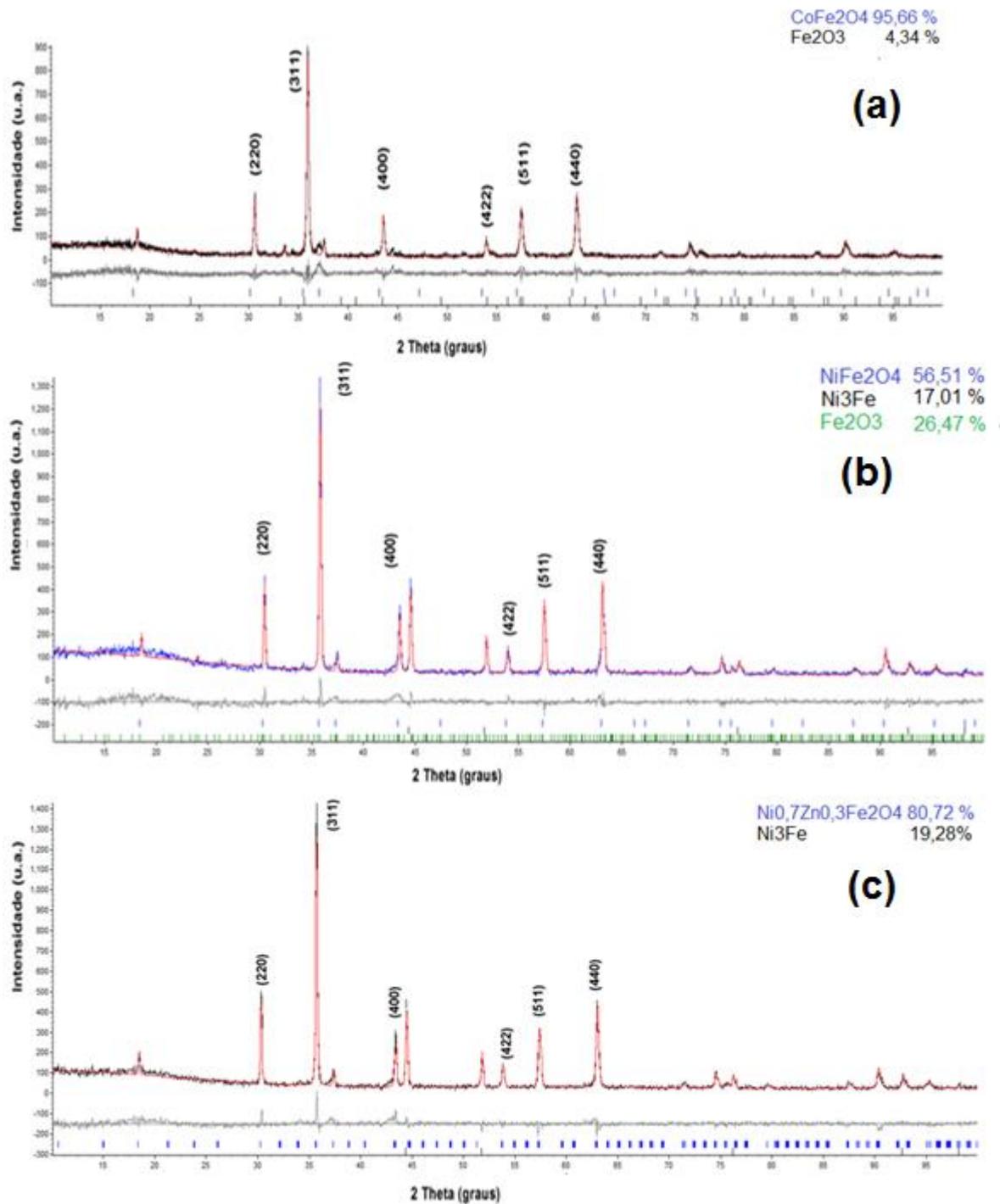


Figura1. Difratogramas das ferritas de: (a) cobalto; (b) níquel; (c) níquel-zinco.

A Tabela 1 mostra os parâmetros obtidos a partir dos difratogramas. O fator GOF “goodness of fit”, que corresponde ao ajuste entre o difratograma experimental e o difratograma gerado pelo método de Rietveld, está dentro da faixa esperada, que é de 1,000 a 1,500.

Tabela 1: Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras

FIGURA 1	FASE FORMADA	MASSA ESPECÍFICA d (g/cm ³)	TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO D (nm)	GOF
a	95,66% CoFe ₂ O ₄	5,20	63	1,367
	4,34% Fe ₂ O ₃			
b	56,51 % NiFe ₂ O ₄	5,76	114	1,144
	26,47 % Fe ₂ O ₃			
	17,01 % Ni ₃ Fe			
c	80,72 % Ni _{0,7} Zn _{0,3} Fe ₂ O ₄	6,03	129	1,223
	19,28% Ni ₃ Fe			1,140

3.2 Ressonância Ferromagnética

A Figura 2 mostra os espectros de ressonância ferromagnética das amostras de CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ e Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ à temperatura ambiente.

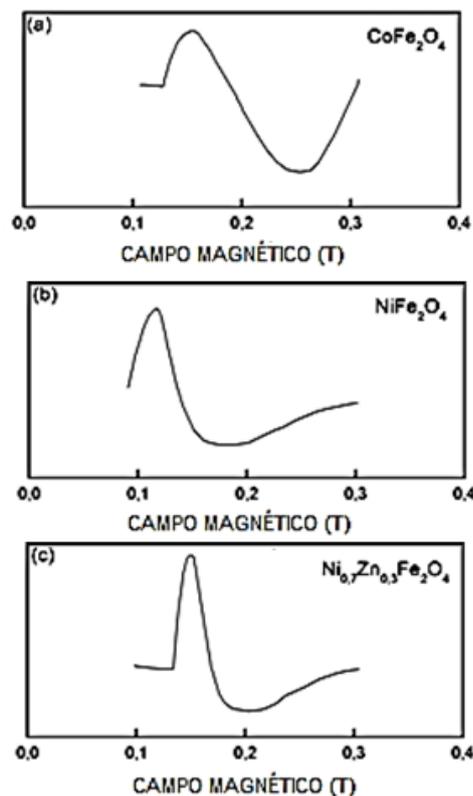


Figura 2. Espectros de ressonância magnética das ferritas de: (a) cobalto; (b) níquel; (c) níquel-zinco.

Como se pode ver na Figura 2 e na Tabela 2, a largura de linha pico-a-pico ΔH_{pp} da ferrita de cobalto é quase quatro vezes maior que a das outras ferritas, o que era esperado, já que a anisotropia magnetocristalina dessa ferrita é muito maior, em valor absoluto, que a da ferrita de níquel [14].

Tabela 2. Largura de linha pico-a-pico das ferritas

AMOSTRA	ΔH_{PP} (mT)
CoFe ₂ O ₄	230
NiFe ₂ O ₄	81
Ni _{0,7} Zn _{0,3} Fe ₂ O ₄	83

3.3 Velocidade de Arraste e Capacidade de Adsorção do Compósito

As Tabelas 3 a 6 mostram as velocidades dos blocos para cada compósito nas composições de 13,0% e 28,5% em peso de ferrita, nas temperaturas de 60°C e 90°C.

Tabela 3. Velocidade média dos blocos com 13,0% em peso de ferrita a 60 °C

Ferrita	Velocidade (10 ⁻² cm/s)
CoFe ₂ O ₄	30,7±0,9
NiFe ₂ O ₄	99,9±0,9
Ni _{0,7} Zn _{0,3} Fe ₂ O ₄	150±1

Tabela 4. Velocidade média dos blocos com 13,0% em peso de ferrita a 90 °C

Ferrita	Velocidade (10 ⁻² cm/s)
CoFe ₂ O ₄	17,8±0,5
NiFe ₂ O ₄	91±1

Tabela 5. Velocidade média dos blocos com 28,5% em peso de ferrita a 60 °C

Ferrita	Velocidade (10 ⁻² cm/s)
CoFe ₂ O ₄	30,3±0,3
NiFe ₂ O ₄	115,8±0,8

Tabela 6. Velocidade média dos blocos com 28,5% em peso de ferrita a 90°C

Ferrita	Velocidade (10 ⁻² cm/s)
CoFe ₂ O ₄	29,3±0,4
NiFe ₂ O ₄	180±3

O compósito feito de parafina e ferrita mista (Tabela 3) só foi fabricado para 13,0% em peso com a parafina aquecida a 60°C, pois, nas demais condições, o compósito ficava excessivamente frágil.

O compósito que apresentou maior velocidade de arraste foi o preparado com 28,5% em peso de ferrita de níquel a 90°C e o que apresentou menor velocidade de arraste foi o preparado com 13,0% em peso de ferrita de cobalto a 90°C.

O compósito formado pela ferrita mista de níquel-zinco apresentou maior homogeneidade que os compósitos com ferrita de cobalto e níquel, porém ainda com aglomerados significativos ao ser colocado em contato com a água.

4 CONCLUSÃO

Três diferentes ferritas foram fabricadas pelo método de combustão e caracterizadas como fabricadas à temperatura ambiente.

Com a técnica de difração de raios X, foi confirmada a fase ferrita em todas as amostras produzidas e foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos. Observou-se que a ferrita com o menor tamanho de cristalito (63 nm) foi a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). As ferritas de níquel (NiFe_2O_4) e níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) apresentaram tamanhos de cristalito de 114nm e 129nm, respectivamente.

As medidas de ressonância ferromagnética revelaram que a largura de linha pico-a-pico da ferrita de cobalto é muito maior que a das outras ferritas, o que é compatível com o fato de que a anisotropia magnetocristalina da ferrita de cobalto é muito maior, em valor absoluto, que a da ferrita de níquel.

O compósito com níquel-zinco ($\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) foi o que apresentou o melhor desempenho, considerando a velocidade de arraste e a homogeneidade da mistura com a matriz de parafina.

A capacidade média de adsorção de óleo pela parafina, tanto aquecida a 60°C como aquecida a 90°C é de 160% ± 5%.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Joye B, Macdonald IL, Asper V. Magnitude and oxidation potential of hydrocarbon gases released from the BP oil well blowout. *Nature Geoscience*. 2011. 4: 160-164.
- 2 Mcnutt MK, Camilli R, Crone TJ, Guthrie GD, Hsieh PA, Ryerson TB, Savas O, Shaffer F. Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oilspill. *PNAS*. 2012. 109(50): 20260-20267.
- 3 Reddy CM, Arey JS, Seewald JS, Sylva SP, Lemkau KL, Nelson RK, Carmichael CA, McIntyre CP, Fenwick J, Ventura GT, Mooy BASV, Camilli R. Composition and fate of gas and oil released to the water column during the Deepwater Horizon oil spill. *PNAS*. 2012; 109(50): 20229-20234.
- 4 RyersonTB, CamilliR., Kessler JD, Kujawinski EB, Reddy CM, Valentine DL, Atlas E, Blake DR, Gouw J, Meinardi S, Parrish DD, Peischl J, Seewald JS, WarnekeC. Chemical data quantify deepwater horizon hydrocarbon flow rate and environmental distribution. *PNAS*. 2012; 109(50): 20246-20253.
- 5 Norse EA, AMOS J. Impacts, Perception, and Policy Implications of the Deepwater Horizon Oil and Gas Disaster. *Environmental Law Institute, Washington*. 2010: 11058-11073.
- 6 Tunnell JW, Chavez EA. Coral reef management and conservation in the southern Gulf of Mexico. 1º ed. Texas: Texas A&M University Press, College Station; 2013.
- 7 Bjorlykke K. *Petroleum Geoscience: From Sedimentary Environments to Rock Physics*. New York: Springer; 2010.
- 8 Ryerson TB, Aikin KC, Angevine WM, Atlas EL, Blake DR, BrockCA, Fehsenfeld FC, Gao RS, Gouw JA, Fahey DW, Holloway JS, Lack DA, Lue RA, Meinardi S, Middlebrook AM, Murphy DM, Neuman JA, Nowak JB, Parrish DD, Peischl J, Perring AE, Pollack IB, Ravishankara, AR, Roberts JM, Schwarz JP, Spackman JR, StarkH, Warneke C, WattsLA. Atmospheric emissions from the Deepwater Horizon spill constrain air-water partitioning, hydrocarbon fate, and leak rate. *Geophys. Res. Lett*. 2011; 38(7):1-6.

- 9 Baars B-J. The wreckage of the oil tanker 'Erika'—human health risk assessment of beach cleaning, sunbathing and swimming. *Toxicology Letters*. 2002; 128: 55-68.
- 10 Lopes CF, Milanelli JCC. *Limpeza de ambientes costeiros atingidos por óleo*. São Paulo: Cetesb, 2009.
- 11 Carvalho JAB, Figueiredo ABS. Síntese e Aplicação de nanopartículas de CoFe_2O_4 na remoção de óleo da água, X Encontro de Iniciação Científica do IME, T01, Rio de Janeiro, Out. 2009.
- 12 Mckittrick J, Shea LE, Bacalski CF, Bosze EJ. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays* 1999; 19:169-172.
- 13 Mouallem-Bahout M; Bertrand S, Peña O. Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinels prepared by a citrate precursor. *Journal of Solid State Chemistry* 2005; 178: 1080-1086.
- 14 Cullity BD, Graham CD. *Introduction to magnetic materials*. 2º ed. New Jersey: Wiley; 2009.
- 15 Pei-Shi, Qi et al. Improvement of Oil/Water Selectivity by Stearic Acid Modified Expanded Perlite for Oil Spill Cleanup. *J. Shanghai Jiaotong Univ.* Shanghai, p. 500-507. 18 abr. 2013. Disponível em: <DOI: 10.1007/s12204-013-1426-x>. Acesso em: 5 jan. 2014.