

# REMOÇÃO DE MANCHAS DE ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO VERMICULITA EXPANDIDA E COMPÓSITOS DE PARAFINA E FERRITA\*

André Ben-Hur da Silva Figueiredo<sup>1</sup>

Thiago dos Santos Nunes<sup>2</sup>

Vanessa Ermes Santos<sup>3</sup>

Camila Oliveira Baptista<sup>4</sup>

Danúbia Bordim de Carvalho<sup>5</sup>

Ronaldo Sérgio de Biasi<sup>6</sup>

## Resumo

Manchas de óleo em água foram removidas utilizando vermiculita expandida e compósitos de parafina e nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e ferrita de 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. Foram investigadas as capacidades de sorção de água, óleo e água/óleo pela vermiculita. A eficiência da remoção foi determinada medindo a velocidade do agregado compósito-vermiculita ao ser submetido ao campo magnético de um ímã permanente. O melhor desempenho foi obtido com um compósito de parafina contendo 28,5% em peso de ferrita de cobalto.

**Palavras-chave:** Vermiculita; Compósito de parafina-ferrita; Nanopartículas magnéticas; Remoção de manchas de óleo.

## REMOVAL OF OIL SLICKS IN WATER USING EXPANDED VERMICULITE AND WAX-FERRITE COMPOSITES

### Abstract

Oil slicks in water were removed using expanded vermiculite and composites of paraffin wax and nanoparticles of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) and nickel-zinc ferrite ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) in proportions of 13.0wt% and 28.5wt%. The water, oil, and oil/water sorption capacities of vermiculite were investigated. The removal efficiency was determined by measuring the speed of the composite-vermiculite aggregate when it was subjected to the magnetic field of a permanent magnet. The best performance was achieved with a wax composite containing 28.5 wt% of cobalt ferrite.

**Keywords:** Vermiculite; Ferrite-paraffin wax composite; Magnetic nanoparticles; Oil slick removal.

<sup>1</sup> Bacharel em Física, Mestre em Engenharia Nuclear, Doutor em Ciências dos Materiais, Professor Associado, Curso Básico e Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Bacharel em Engenharia de Petróleo, Mestre em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Bacharel em Engenharia de Materiais, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Bacharel em Engenharia Elétrica, Mestra em Engenharia Nuclear, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>5</sup> Bacharel em Engenharia Química, Mestra em Ciência dos Materiais, Doutoranda em Ciência dos Materiais Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>6</sup> Bacharel em Engenharia Elétrica, Mestre em Engenharia Elétrica, Ph.D. em Engenharia Elétrica, Professor Emérito, Seção de engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Muitos derramamentos de óleo em oceanos, mares, lagoas e no solo vêm contribuindo para a degradação do meio ambiente. Para amenizar esse problema têm sido usados métodos de contenção e remoção de óleo, como remoções mecânicas, espumas absorventes, jato de água de alta e baixa pressão, limpeza natural e até o corte de vegetações contaminadas [1-3].

Recentemente, CARVALHO e FIGUEIREDO [4] investigaram um método para remover manchas de óleo empregando nanopartículas de ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , no qual as nanopartículas eram dispersas no óleo e a mancha era rebocada com o auxílio de um campo magnético. O método não se mostrou satisfatório porque as nanopartículas se aglomeravam e se desprendiam do óleo, Por essa razão, MELO [5] propôs que, em lugar da ferrita pura, fosse utilizado um compósito parafina-ferrita. A função da parafina seria manter as nanopartículas dispersas e aumentar a aderência ao óleo; a da ferrita, possibilitar a remoção por meios magnéticos.

Como a parafina não se revelou um sorvedor eficiente, decidiu-se acrescentar um novo componente ao sistema de remoção, a vermiculita expandida [6].

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais utilizados

Para preparação do compósito, foram usadas as mesmas amostras de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e ferrita mista de níquel-zinco ( $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) sintetizadas por MELO [5] por reação de combustão [7-8], utilizando como combustível a glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ), na razão molar glicina/nitrato (G/N) de 1,5 e cera de parafina da marca Aldrich. O óleo empregado nos testes de sorção e arraste foi da marca SAE 20 w 40, Havoline Texaco. A vermiculita expandida foi fornecida pela empresa Eucatex Química e Mineral Ltda na forma de grãos com aproximadamente 1,0 mm de diâmetro.

Para determinar a velocidade de arraste do agregado compósito-vermiculita impregnada com óleo, foram utilizados um tanque de ondas de 2500  $\text{cm}^2$ , marca PASCO SCIENTIFIC modelo WA-9773, e um ímã permanente de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , com intensidade de campo magnético de aproximadamente 0,32 T na superfície.

### 2.2 Capacidade de sorção de água, óleo e água/óleo pela vermiculita

A capacidade de sorção de água pela vermiculita foi investigada derramando 1 g de vermiculita em um béquer contendo 20 mL de água. Após 15 minutos de exposição a vermiculita foi retirada, pesada e foi subtraída a massa inicial. O procedimento foi repetido 20 vezes. O mesmo procedimento foi usado para medir a capacidade de sorção do óleo.

Para medir a capacidade de sorção da mistura água/óleo pela vermiculita, foram colocados 20 g de água e 20 g de óleo em um béquer de 100 mL e mantidos por 20 min em um agitador magnético com uma velocidade de rotação de 1000 rpm. Em seguida foi adicionado 1 g de vermiculita e a agitação foi mantida por 15 minutos. Por fim, a vermiculita foi retirada, pesada e subtraída a massa inicial.

## 2.3 Preparação do compósito

Para fins de comparação, foram preparados 2g de compósito, constituído de parafina com ferrita, nas proporções de 13% e 28,5% em peso para cada ferrita, como em MELO [5].

A parafina foi aquecida a 60 °C e, em seguida, a ferrita foi adicionada. A mistura foi mantida por 10 min a essa temperatura em um agitador magnético com uma velocidade de rotação de 1200 rpm.

## 2.4 Aplicação do compósito

O compósito parafina-ferrita foi mantido no estado líquido, à temperatura de 60 °C até ser aplicado a uma amostra de vermiculita de 2 g impregnada com óleo, solidificando-se em seguida. A movimentação do conjunto foi feita pela aplicação de um campo magnético, sendo determinada a velocidade média de arraste.

## 2.5 Resultado e Discussão

A Tabela 1 mostra a capacidade média de sorção de água, óleo e água/óleo pela vermiculita.

**Tabela 1.** Adsorção de água, óleo e água/óleo pela vermiculita.

Material sorvido	Massa inicial de vermiculita (g)	Massa final de vermiculita (g)	Massa sorvida	Capacidade de sorção (%)
água	1	5,60	4,60±0,10	460
óleo	1	5,57	4,57±0,02	457
água/óleo	1	6,84	5,84±0,20	584

As Tabelas 2 e 3 mostram as velocidades dos agregados de vermiculita com cada compósito nas composições de 13% e 28,5% em peso de ferrita.

**Tabela 2.** Velocidade média dos blocos com 13% em peso de ferrita.

Ferrita	Velocidade (10 <sup>-2</sup> cm/s)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27,1±0,3
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	95,0±4,0
Ni <sub>0,7</sub> Zn <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42,0±0,6

**Tabela 3.** Velocidade média dos blocos com, 28,5% em peso de ferrita.

Ferrita	Velocidade (10 <sup>-2</sup> cm/s)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	157,0±2,0
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	211,0±4,0

O compósito feito de parafina e ferrita mista (Tabela 2) só foi fabricado para 13% em peso porque, nas demais condições, o compósito ficava excessivamente frágil.

### 3 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 1, não existe uma diferença significativa entre a capacidade de sorção de água, óleo e água/óleo pela vermiculita.

O compósito que apresentou maior velocidade de arraste foi o preparado com 28,5% em peso de ferrita de níquel e o que apresentou a menor velocidade de arraste foi o preparado com 13% em peso de ferrita de cobalto. Entretanto, foi observado que o bloco com 28,5% de ferrita de níquel se desagregava com facilidade, enquanto o bloco com 28,5% de ferrita de cobalto era bem mais estável. Assim, o bloco com 28,5% de ferrita de cobalto, embora com uma velocidade de arraste um pouco menor, foi considerado o de melhor desempenho.

### Agradecimentos

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

### REFERÊNCIAS

- [1] NORSE, E.A.; AMOS, J., "Impacts, Perception, and Policy Implications of the Deepwater Horizon Oil and Gas Disaster", *Environmental Law Institute, Washington*, pp. 11058-11073, Nov. 2010.
- [2] RYERSON, T.B., K. C. AIKIN K.C., ANGEVINE, W.M., ATLAS, E.L., BLAKE, D.R., BROCK, C.A., F. C. FEHSENFELD, F.C., GAO, R.S., J. A. GOUW, J.A., FAHEY, D.W., HOLLOWAY, J.S., LACK, D.A., LUE, R.A., MEINARDI, MIDDLEBROOK, S.A.M., MURPHY, D.M., NEUMAN, J.A., NOWAK, J.B., PARRISH, D.D., PEISCH, J., PERRING, A.E., POLLACK, I. B., RAVISHANKARA, A.R., ROBERTS, J.M., SCHWARZ, J.P., SPACKMAN, STARK, J.R.H., C. WARNEKE, WATTS, C.L.A., "Atmospheric emissions from the Deepwater Horizon spill constrain air-water partitioning, hydrocarbon fate, and leak rate" *Geophys. Res. Lett.* V. 38, n. 7, pp. 1-6, Apr. 2011.
- [3] LOPES, C. F.; MILANELLI, J. C. C., *Limpeza de ambientes costeiros atingidos por óleo*, São Paulo, Cetesb, 2009.
- [4] CARVALHO, J.A.B.; FIGUEIREDO, A.B.S.; "Síntese e Aplicação de Nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na Remoção de Óleo da Água", In: *X Encontro de Iniciação, Científica do IME*, T01, Rio de Janeiro, Out. 2009.
- [5] MELO, G.B.M., *Remoção de manchas de óleo em meio aquoso utilizando nanopartículas magnéticas dispersas em matriz de parafina*, Dissertação de M.Sc., SE - 4/IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
- [6] FERRAZ, C.P., "Vermiculita – um importante mineral industrial", In: *I Simpósio de Mineração*, n. 32, EDUSP, São Paulo, 1971.
- [7] MCKITTRICK, J., SHEA, L.E., BACALSKI, C.F., BOSZE, E.J., "The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion Synthesis", *Displays*, pp. 169-172, Jul. 1999.
- [8] 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*, pp. 1080-1086, Abr. 2005.