

USO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO PARA A REMOÇÃO DE ÓLEO NA SUPERFÍCIE DA ÁGUA COM TURBILHONAMENTO

Wilian Augusto Cortopassi^a, André Pimentel Monteiro^a, Aulo Sílvio de Almeida Braz^a, Eduardo Henrique dos Santos^a, Ana Catarina Almeida Filizola de Abreu^a, Felipe de Almeida Oliveira^a, Jônathan Correia Carvalhosa^a, Laís Rocha Melo de Oliveira^a, Fernando Merlim de Oliveira^a, Bruno Shimidt Vital de Oliveira^a, André Ben-Hur da Silva Figueiredo^a

^aSeção de Ensino Básico – Instituto Militar de Engenharia; Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

ABSTRACT

Oil spills are a serious environmental problem, affecting ecosystems and mankind. The development of better methods to remove oil from the water in rivers and oceans is of great interest for petrochemical industries and environmental agencies. A proposed method is the use of cobalt ferrite (CoFe_2O_4), which adsorb the oil, forming an oil-nanoparticle complex. Due to the superparamagnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, they can be recycled after use by just heating the complex to a temperature larger than the blocking temperature and removing the collected oil. In this work, we found that the speed of this complex in a Petri dish um deionized water is affected by water turbulence.

RESUMO

O derramamento de óleo na água do mar constitui um grave problema de poluição ambiental, prejudicando ecossistemas e o homem. A busca de métodos otimizados para a remoção das manchas de óleo no mar, rios e afluentes é de grande interesse para as indústrias petroquímicas e para soluções ambientais. Uma metodologia empregada para a extração das manchas de óleo da água é a utilização de nanopartículas de CoFe_2O_4 , as quais aderem à mancha, formando um complexo óleo-nanopartículas. Devido às propriedades superparamagnéticas da ferrita de cobalto, é possível o reaproveitamento das nanopartículas de CoFe_2O_4 após o uso, apenas aquecendo o complexo a uma temperatura acima da temperatura de bloqueio e removendo o óleo coletado. Neste trabalho, foi verificado que a velocidade deste complexo em uma placa de Petri com água deionizada altera-se com o turbilhonamento do meio.

Keywords: nanoparticles; cobalt ferrite; superparamagnetism

INTRODUÇÃO

A capacidade de finas partículas de aderir a superfícies de óleo tem gerado um grande interesse por parte das indústrias petroquímicas em investir em pesquisas relacionadas a nanopartículas (Carvalho e Figueiredo, 2009).

Nanopartículas são partículas cuja dimensão é menor que 100 nm. Os materiais mais trabalhados nesta dimensão são cerâmicos, destacando-se os óxidos metálicos de titânio, zinco e alumínio (Fonseca et al, 2002).

A vantagem de se trabalhar com nanopartículas está no fato de que, nesta dimensão, há um aumento da razão área-volume, o que gera um domínio do comportamento dos átomos que se encontram na superfície. Isto altera tanto as propriedades da partícula isolada quanto as interações com outros materiais (Fonseca et al, 2002).

Dentre as aplicações da nanotecnologia, destacam-se: fabricação de nanotubos, fios e pontos quânticos, filmes finos, estudo de estruturas baseadas em DNA, nanodispositivos para liberação controlada de fármacos e materiais com propriedades superparamagnéticas (Hassan, 2005).

Nanopartículas de materiais ferromagnéticos (Fe, Co e Ni) são ricas em suas propriedades físicas e são empregadas nas áreas de biomedicina, biologia molecular, bioquímica e eletrônica (Holister et al, 2003).

Nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) são superparamagnéticas, ou seja, podem se comportar como materiais paramagnéticos submetidos a temperaturas acima da temperatura de Curie, apresentando acentuadas propriedades magnéticas (Kittelson, 1998). Uma das aplicações desses nanocristais é a remoção de manchas de óleo do mar, devido à sua capacidade de atrair óleo espargido sobre a água. Para atingir esse fim, nanopartículas são adicionadas ao meio aquoso em que há a mancha de óleo, formando um aglomerado óleo-nanopartículas, que pode ser removido da água do mar através de ímãs (Moesae et al, 2002; Salamanca-Buentello et al, 2005). Para cada litro de óleo disperso em água, são necessários apenas 7 g de ferrita de cobalto para removê-lo com alto grau de eficiência (Vejprapova et al, 2003). Isso sugere que seu emprego é um método eficaz para reduzir impactos ambientais ocasionados pelas manchas de óleo na água.

Para se estudar esta adesão óleo-nanopartículas em nível laboratorial, uma das técnicas desenvolvidas foi a utilização de surfactantes. Tais substâncias diminuem a tensão superficial do meio em que o óleo está presente, diminuindo as possíveis interações externas ao sistema analisado (Carvalho e Figueiredo, 2009).

Neste trabalho, foi estudado um método para otimizar o processo de extração das manchas de óleo de água deionizada através de técnicas de turbilhonamento do meio em que se encontra a mancha.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A uma placa de Petri de 150 x 15 mm² com 100 mL de água deionizada foram adicionados 41,44 mg de surfactante. Em seguida, 115,45 mg de óleo de viscosidade 90 foram adicionados à solução, ocorrendo a formação de uma pequena mancha sobre a superfície da água. 2,66 mg de nanopartículas de CoFe_2O_4 foram

depositados sobre a mancha, formando-se um aglomerado. Um ímã foi posicionado na borda da placa de Petri, gerando um campo magnético capaz de conduzir o aglomerado óleo-nanopartículas pela água. Um gerador de ondas foi imerso parcialmente na solução e posto a vibrar nas frequências 4 Hz, 8 Hz, 12 Hz e 16 Hz com amplitude de vibração de 0,8 mm.

Com a mancha de óleo inicialmente em repouso e localizada no centro da placa de Petri, foi medido o intervalo de tempo do deslocamento retilíneo de 4,80 cm da mancha atraída pelo ímã para cada frequência analisada. Ao total, foram realizadas 15 medições para cada frequência.

Com esses valores de tempo, foram calculadas as velocidades médias de arrasto para cada uma das frequências.

Em seguida, foram adicionadas 230,90 mg de óleo à mancha inicial e o mesmo procedimento repetido. A experiência foi ainda realizada para manchas de 692,70 mg e 1039,05 mg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as manchas de óleo de 115,45 mg, 346,45 mg, 692,70 mg e 1039,05 mg, foram analisados os seguintes aspectos do fenômeno:

- (a) Variação da velocidade média da mancha com a frequência aplicada.
- (b) Pontos de máximo e mínimo dos gráficos velocidade da mancha (mm/s) x frequência aplicada.

Mancha de óleo de 115,45 mg

- (a) Na Figura 1 e na Tabela 1 é possível observar que a velocidade da mancha de óleo de 115,45 mg decresceu no intervalo de 4 Hz a 8 Hz. Entre 8 Hz e 12 Hz não houve alteração significativa da velocidade. Entre as frequências de 12 Hz e 16 Hz, observou-se um comportamento crescente da curva velocidade x frequência, com uma variação similar à do primeiro intervalo analisado.
- (b) A maior velocidade de arrasto observada foi de 8,96 mm/s, correspondente à frequência de 16 Hz, e a menor foi de 7,56 mm/s, relativa à frequência de 8 Hz

Tabela 1 – Velocidades medidas (em mm/s) para uma mancha de 115,45 mg de óleo.

	Velocidades para 4 Hz	Velocidades para 8 Hz	Velocidades para 12 Hz	Velocidades para 16 Hz
	8,7	8,6	8,3	8,5
	9,2	7,8	7,1	7,5
	11,1	7,1	6,6	7,4
	7,8	7,4	7,2	8,3
	8,7	7,8	7,0	9,3
	8,7	8,3	7,5	9,7
	9,2	6,7	7,7	9,1
	9,0	7,3	6,9	10,2
	9,4	7,0	7,4	10,0
	7,7	8,1	8,5	9,2
	7,5	7,3	8,2	8,8
	9,4	7,9	7,8	9,0
	9,4	7,8	7,3	8,9
	8,4	7,4	8,1	9,9
	9,8	7,1	8,1	8,7
Média (mm/s)	8,9	7,6	7,6	9,0

A infraestrutura do Programa

A Biblioteca Setorial do Programa de Pós-Graduação foi reformada e tem sido adquiridos anualmente títulos na área de transportes, objetivando um melhor atendimento às necessidades associadas às referências bibliográficas fornecidas nas ementas dos cursos.

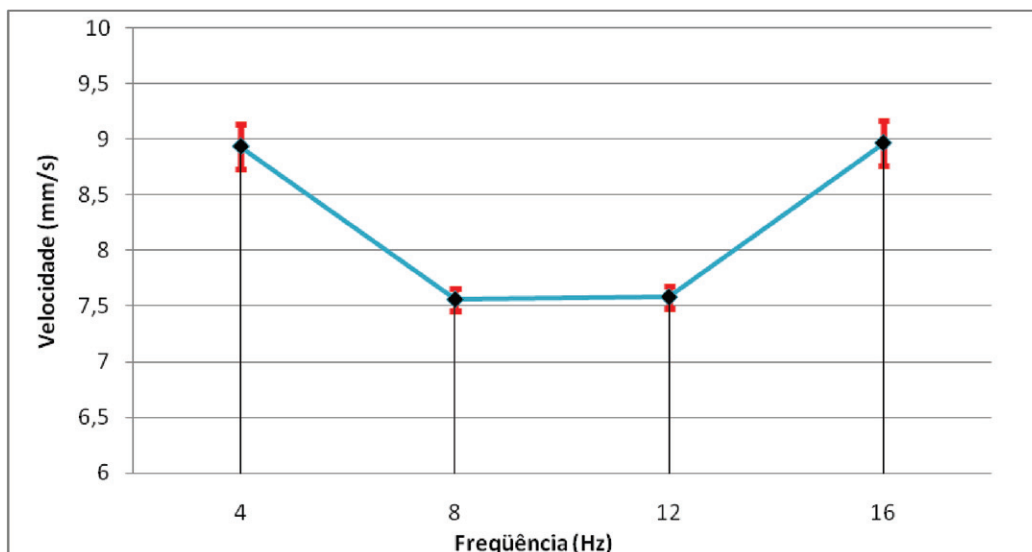


Figura 1 – Velocidade x frequência para uma mancha de 115,45 mg de óleo.

Mancha de óleo de 346,45 mg

- Como mostra a Figura 2, houve uma queda da velocidade entre as frequências de 4 Hz e 8 Hz. Nos outros intervalos de frequência analisados, a velocidade permaneceu praticamente constante.
- A maior velocidade de arrasto observada foi de 3,78 mm/s (Tabela 2), correspondente à frequência de 4 Hz e a menor, 3,40 mm/s, relativa à frequência de 8 Hz.

Tabela 2 – Velocidades medidas (em mm/s) para uma mancha de 346,45 mg de óleo.

	Velocidades para 4 Hz	Velocidades para 8 Hz	Velocidades para 12 Hz	Velocidades para 16 Hz
	3,57	3,20	3,47	3,22
	3,51	3,30	3,03	3,50
	3,48	3,16	3,46	3,46
	3,22	3,28	3,13	3,60
	3,69	3,22	3,58	3,54
	3,91	3,55	3,52	3,16
	3,75	3,37	3,72	3,55
	3,89	3,30	3,63	3,66
	3,56	3,20	3,55	3,62
	4,27	3,44	3,20	3,34
	3,66	3,49	3,35	3,36
	3,69	3,61	3,43	3,27
	4,30	3,67	3,86	3,05
	3,91	3,63	3,64	3,61
	4,25	3,60	3,29	3,48
Média (mm/s)	3,78	3,40	3,46	3,43

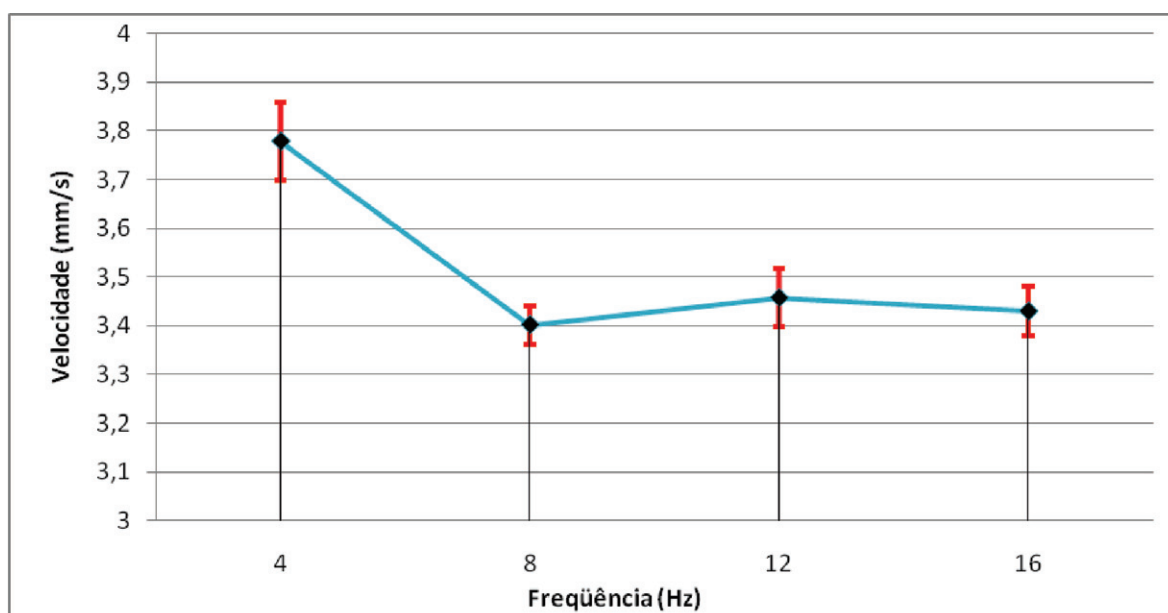


Figura 2 – Velocidade x frequência para uma mancha de 346,45 mg de óleo.

Mancha de óleo de 692,70 mg

- (a) Como mostra a Figura 3, a velocidade praticamente não variou com a frequência.
- (b) Pontos de máximo e mínimo: A maior velocidade de arrasto observada foi de 2,28 mm/s (Tabela 3), correspondente à frequência de 4 Hz e a menor, 2,16 mm/s (Tabela 3), relativa à frequência de 8 Hz.

Tabela 3 – Velocidades medidas (em mm/s) para uma mancha de 692,70 mg de óleo.

	Velocidades para 4 Hz	Velocidades para 8 Hz	Velocidades para 12Hz	Velocidades para 16Hz
	2,20	2,32	2,13	2,35
	1,89	2,00	2,01	2,43
	2,49	2,18	2,29	2,35
	2,84	2,16	2,24	2,53
	2,28	2,15	2,27	2,04
	2,35	2,02	1,98	1,88
	2,22	2,19	2,60	2,08
	2,33	2,01	2,17	2,03
	2,41	1,92	2,42	2,08
	2,24	2,25	2,66	2,30
	2,20	2,12	2,33	2,28
	2,00	1,97	2,03	2,41
	2,29	2,34	2,19	2,43
	2,24	2,41	2,29	2,33
	2,21	2,33	2,27	2,26
Média (mm/s)	2,28	2,16	2,26	2,25

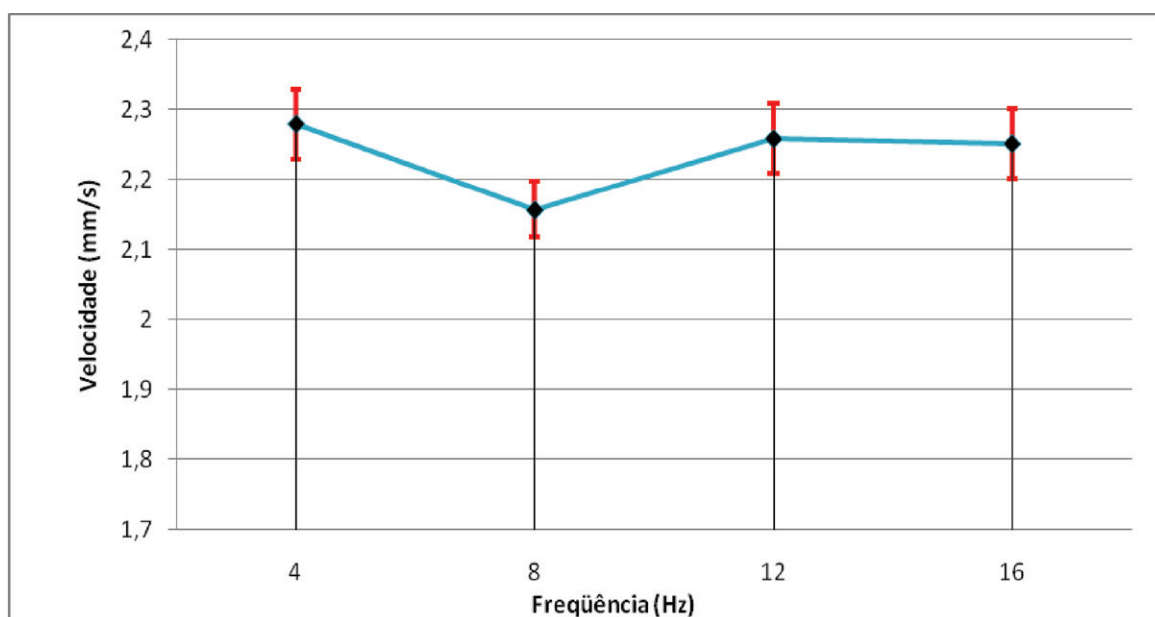


Figura 3 – Velocidade x frequência para uma mancha de 692,70 mg de óleo.

Mancha de óleo de 1039,05 mg

- Como mostra a Figura 4, a velocidade praticamente não variou com a frequência.
- A maior velocidade de arrasto observada foi de 0,224 mm/s (Tabela 4), correspondente à frequência de 12 Hz e a menor, 0,221 mm/s (Tabela 4), relativa à frequência de 4 Hz.

Tabela 4 – Velocidades medidas (em mm/s) para uma mancha de 1039,05 mg de óleo.

	Velocidades para 4 Hz	Velocidades para 8 Hz	Velocidades para 12 Hz	Velocidades para 16 Hz
	0,217	0,261	0,180	0,240
	0,189	0,212	0,197	0,237
	0,190	0,247	0,224	0,220
	0,213	0,230	0,213	0,245
	0,214	0,245	0,255	0,206
	0,199	0,200	0,215	0,244
	0,225	0,247	0,199	0,214
	0,228	0,214	0,225	0,211
	0,206	0,218	0,245	0,199
	0,214	0,227	0,241	0,253
	0,209	0,178	0,249	0,225
	0,228	0,210	0,236	0,218
	0,234	0,183	0,212	0,232
	0,216	0,186	0,204	0,186
	0,198	0,209	0,230	0,195
Média (mm/s)	0,214	0,214	0,224	0,220

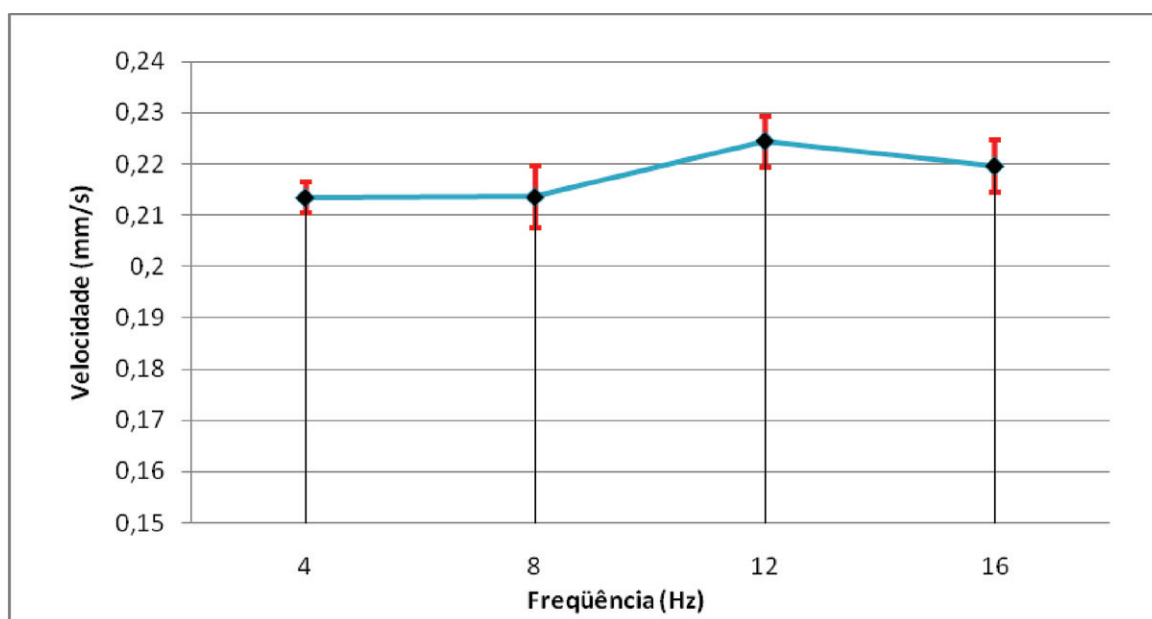


Figura 4 – Velocidade x frequência para uma mancha de 1039,05 mg de óleo.

A Figura 5 mostra a velocidade média em função da frequência para manchas de óleo com massas de 115,45 mg, 346,45 mg, 692,7 mg e 1039,05 mg.

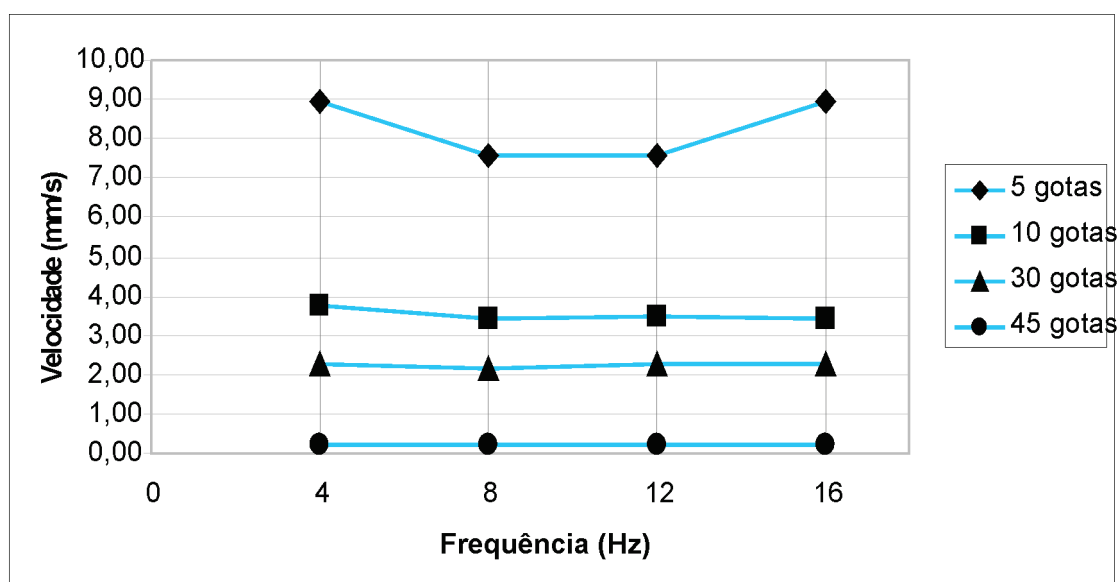


Figura 5 – Velocidade x frequência para diferentes manchas de óleo

Para as massas de 115,45 mg e 346,45 mg, houve um decréscimo das velocidades de arrasto das manchas de óleo entre as frequências de 4 Hz e 8 Hz. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de o tempo gasto pela mancha para percorrer a superfície ondulatória de 8 Hz ser maior do que o necessário para a frequência de 4 Hz.

O aumento de massa acarreta em um aumento de inércia da mancha, o que faz com que o tempo gasto para o início do movimento seja maior do que o gasto para percorrer a distância determinada. Foi observado nas Figuras 3 e 4 que o aumento da frequência não altera significativamente a velocidade de manchas com massa acima de 346,5 mg. Dessa forma, o efeito do turbilhonamento da água não exerce uma influência determinante na medida deste tempo.

Uma limitação do experimento está no fato de ter sido realizado em pequena escala, caso em que efeitos de capilaridade e influência da borda da placa de Petri

podem originar resultados diferentes dos esperados em grande escala. A mancha de 115,45 mg, por exemplo, tem uma velocidade de arrasto similar para 4 Hz e 16 Hz, o que sugere a existência de uma frequência de ressonância para 16 Hz.

Estudos mais detalhados estão sendo realizados a fim de avaliar o comportamento das manchas extensas de óleo, como: os limites entre os valores de máxima e de mínima velocidade; espectro de frequência mais amplo; influência do tipo de óleo e do efeito de borda do recipiente utilizado no experimento.

CONCLUSÕES

Foi observado que o aumento de massa da mancha acarreta a diminuição da velocidade de arrasto, para quaisquer frequências de turbilhonamento.

As velocidades de arrasto das manchas de óleo de 115,45 mg e 346,45 mg diminuem entre as frequências 4 Hz e 8 Hz. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de o tempo gasto pela mancha para percorrer a superfície ondulatória com frequência de 8 Hz ser maior do que a de 4 Hz.

O aumento da frequência de turbilhonamento na superfície da água não altera a velocidade de arrasto das manchas de 692,7 mg e 1039,05 mg.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos Professores Ronaldo Sérgio de Biasi e Eduardo de Sousa Lima, da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carvalho, J.A.B.; Figueiredo, A.B.S.; *Síntese e Aplicação de Nanopartículas de CoFe₂O₄ na Remoção de Óleo da Água*, X Encontro de Iniciação Científica do IME, **2009**, T01.
- Fonseca, F.C.; Goya, G.F.; Jardim, R.F.; Muccillo, R.; Carreno, N.L.V.; Longo, E.; Leite, E.R.; *Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO₂*, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 104406.
- Hassan, M.H.A.; *Nanotechnology: Small Things and Big Changes in the Developing World*; *Science* **2005**, 309, 65.
- Holister, P.; Weener, J.W.; Roman, C.; Harper, T.; *Nanoparticles, Technology White Papers 3*, Scientifica: London, **2003**, p. 1-11.
- Kittelson, D.B.; *Engines and nanoparticles: a review*; *J. Aerosol Sci.* **1998**, 29, 575.
- Moesae, G.D.; Roach, K.A.; Green, W.H.; Laibinis, P.E.; Hatton, T.A.; *Water-Based Magnetic Fluids as Extractants for Synthetic Organic Compounds*; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4739.
- Salamanca-Buentello, F.; Persad, D.L.; Court, E.B.; Martin, D.K.; Daar, A.S.; Singer, P.A.; *Nanotechnology and the Developing World*; *PLoS Med.* **2005**, 2, 383.
- Vejprapova, J.P.; Sechovsky, V.; Niznansky, D.; Plocek, J.; Hutlova, A.; Rehspringer, J.-L.; *Superparamagnetism of Co-Ferrite Nanoparticles*, em *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers: Part III - Physics*; Safrankova, J., ed.; Matfyzpress: Prague, **2005**, p. 518.