

SEPARAÇÃO DE EMULSÃO OLEOSAS USANDO MEMBRANAS DE POLIURETANO COMPÓSITA COM FIBRAS NATURAIS E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Marla A. Siqueira* (PG)¹, Carla S. Meireles (PQ)², Eduardo P. Muniz (PQ)², Cleocir J. Dalmaschio (PQ)¹

1- Universidade Federal do Espírito Santo - Campus Goiabeiras

2- Universidade Federal do Espírito Santo - Campus São Mateus

Resumo: Este trabalho teve como objetivo preparar membranas poliméricas de poliuretano (PU) e membranas compósitas contendo fibras naturais de *Calotropis procera* puras e associadas a nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), avaliando seu desempenho no processo de separação de emulsões óleo/água. As fibras, nanopartículas e membranas foram caracterizadas por DRX, TGA e FTIR, e as membranas foram aplicadas na separação de emulsões oleosas. Os resultados mostraram que a incorporação de fibras à matriz polimérica melhorou significativamente o desempenho das membranas, aumentando a eficiência de rejeição. Em especial, a adição de 3 % de fibras proporcionou rejeição de até 92,7 % e fluxo de 563,2 L/h·m², enquanto membranas sem aditivos apresentaram rejeição de apenas 25,9 % e fluxo de 636,8 L/h·m². Baseado no resultado obtido pelo processo de separação por membrana pode-se concluir que a inserção de fibras na matriz da membrana demonstrou potencial para otimizar a seletividade e a permeabilidade das membranas de PU na separação de emulsões oleosas.

Palavras-chave: Membranas; fibras; compósitos; separação emulsão óleo/água.

Introdução

Nos últimos anos, a contaminação da água tem se tornado um grave problema global, especialmente pelo aumento de efluentes oleosos da extração e processamento de petróleo^{1, 2}. Essas águas residuais contêm hidrocarbonetos, metais pesados e compostos tóxicos, formando películas que afetam a qualidade da água¹. Além disso, as gotículas de óleo dispersas originam emulsões estáveis, cuja quebra demanda técnicas como desmemulsificação química, tratamentos térmicos ou processos de filtração².

Nesse contexto, a separação por membranas surge como tecnologia promissora^{2,4}. As membranas podem ser produzidas a partir de polímeros ou materiais inorgânicos, sua eficiência depende do material e do método de fabricação, que influencia diretamente a morfologia e as propriedades de transporte³.

As membranas compósitas, que combinam componentes orgânicos e inorgânicos, apresentam melhorias em propriedades térmicas, mecânicas e químicas. Assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver membranas compósitas de poliuretano, modificadas com fibras naturais de *Calotropis procera* e nanopartículas magnéticas, obtidas por inversão de fase e avaliar o desempenho na separação de emulsões óleo/água.

Metodologia

Produção das nanopartículas

O precursor $\text{Fe}(\text{acac})_3$ foi obtido pela reação de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com acetilacetona em metanol, sob agitação e aquecimento a $80\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de resfriamento, filtração a vácuo e armazenamento em dessecador. Em seguida, 2,83 g de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ foram dissolvidos em 80 mL de ácido oleico, em balão sob atmosfera de argônio. A mistura foi aquecida inicialmente a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min e depois a $340\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, sob agitação e refluxo. Após resfriamento, o material foi separado por centrifugação e lavado com acetona e tolueno.

Preparação das fibras

As fibras de *calotropis procera* foram cortadas em guilhotina e peneirado em peneira malha #270 mesh (abertura de $53\text{ }\mu\text{m}$).

Membrana compósita

O PU comercial foi dissolvido em DMF (2 g em 10 mL), sob agitação magnética por 24 h. Em paralelo, as fibras (3 %) e 1 mg de nanopartículas (NPs) magnéticas foram dispersas em 5 mL de DMF. Após as 24h as fibras e NPs foram incorporadas à solução de PU, seguida de agitação por 2 h. A solução resultante foi espalhada em placa de vidro, deixada em repouso por 3 min e submetida ao processo de inversão de fases em banho de água a $15\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min.

Preparação das emulsões óleo/água

As emulsões foram preparadas com concentração de 200 ppm de óleo. Foi utilizado 200 mg de lubrificante semissintético (Havoline 15W-40) e 20mg de Tween-80 em 1 L de água destilada, homogeneizadas em (23.500 rpm) por 30 min em Turrax.

Avaliação das Membranas no processo de separação emulsão óleo/água

Os ensaios foram realizados utilizando um sistema de filtração em escoamento frontal. Nesse método, a filtração foi conduzida em sistema frontal a vácuo e diferença de pressão de 500 mmHg, com área de filtração de $4,25\text{ cm}^2$. O fluxo (J) e a rejeição de óleo (R) foram calculados pelas Equações 1 e 2:

$$J = \frac{V}{A\Delta t} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (\text{Eq. 2})$$

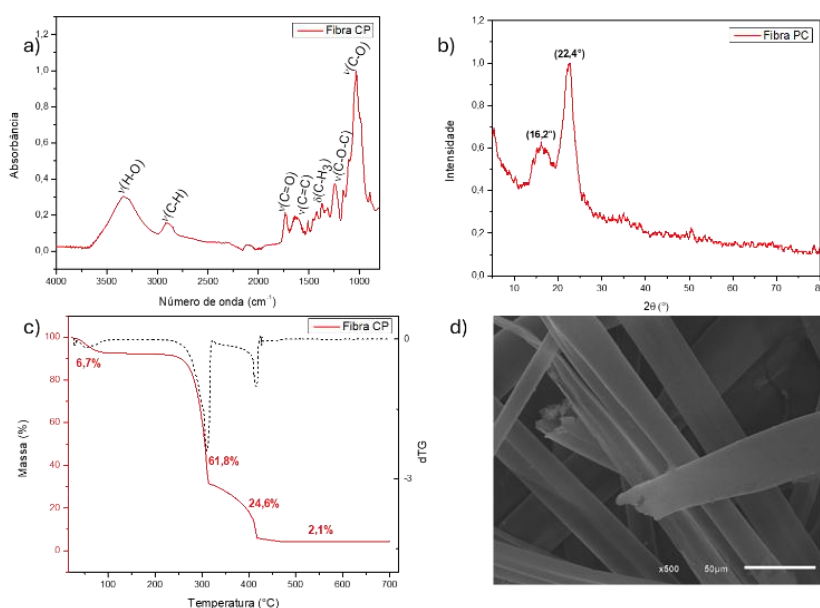
Em que: J é o fluxo de permeado, V é o volume permeado, A a área da membrana, Δt o tempo de ensaio, C_0 a concentração inicial e C a concentração no permeado.

Resultados e Discussão

Caracterização da fibra de *Calotropis Procera*

As fibras foram caracterizadas quanto à composição, cristalinidade, estabilidade térmica e morfologia. O FTIR (Figura 1a) indicou grupos O–H, C–H, carbonilas e C=C, além da presença de lignina. O DRX (Figura 1b) evidencia estrutura parcialmente ordenada, com picos em 16,2° e 22,3°. Na análise termogravimétrica (Figura 1c), observaram-se quatro eventos: (i) 6,7% perda próximo a 50 °C, atribuída a desidratação, (ii) 61,8% em 253 °C, relacionado a degradação da hemicelulose, (iii) 24,6% em 361,3 °C causado pela decomposição da celulose e (iv) degradação da lignina com perda de 2,1% acima de 416,1 °C. Essa estabilidade final está associada à resistência estrutural da lignina. A microscopia eletrônica de varredura (Figura 1d), revelou estrutura tubular, com cavidades internas e paredes fibrosas bem definidas.

Figura 01- Espectro FTIR (a) DRX (b) análise TGA (c) e MEV (d) da fibra de *calotropis procera*.



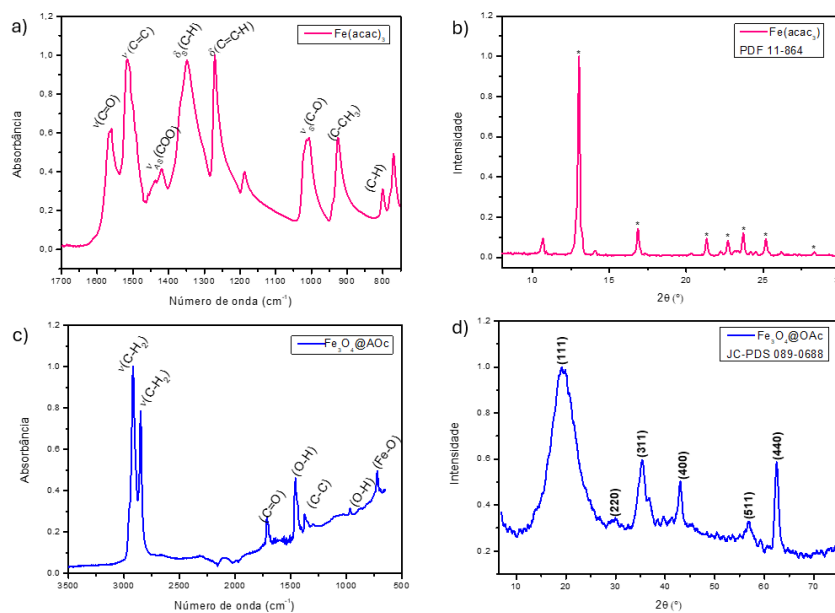
Fonte: Autoria própria (2025).

Caracterização das nanopartículas magnéticas

A síntese do Fe(acac)₃ foi confirmada por FTIR (Figura 2a), com bandas típicas da coordenação do ligante acac⁻ ao Fe³⁺, e por DRX (Figura 2b), que revelou fase ortorrômbica compatível com o padrão PDF 11-864. O Fe(acac)₃ foi empregado na síntese das NPs que exibiu fase cristalina que pode ser associada a magnetita (Fe₃O₄) (Figura 2c) com picos principais em 30,02°, 35,32° e 62,47°, confirmando a fase cúbica de espinélio invertido. A funcionalização com ácido oleico foi comprovada por FTIR (Figura 2d), com bandas em 2922

e 2849 cm^{-1} (estiramentos CH_2) e alteração da intensidade da banda de carbonila em 1710 cm^{-1} .

Figura 02- FTIR (a) DRX (b): Complexo $\text{Fe}(\text{acac})_3$. FTIR (c) DRX (d): nanopartícula magnética



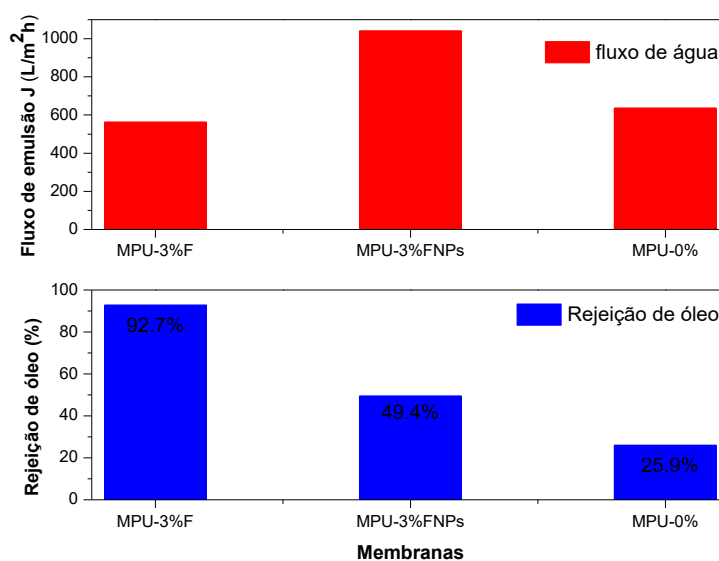
Fonte: Autoria própria (2025).

Avaliação do desempenho das membranas

A emulsão oleosa foi utilizada para avaliar a eficiência das membranas na separação óleo/água por filtração a vácuo, seguida de análises do filtrado. Os resultados (Figura 3) mostraram que a adição de 3% de fibras proporcionou melhoria significativa na rejeição de óleo quanto no fluxo de permeado. Assim, embora o aumento da hidrofobicidade pudesse indicar menor permeação de água, os efeitos estruturais predominaram, resultando em um fluxo mais elevado aliado a maior seletividade causada pelo aumento da porosidade e rugosidade superficial. A membrana MPU-3% F apresentou o melhor desempenho, atingindo 92,7% de rejeição e fluxo de $563,2\text{ L/h}\cdot\text{m}^2$. Em contraste, a MPU-3% FNP contendo fibras e nanopartículas, exibiu maior fluxo ($1040,7\text{ L/h}\cdot\text{m}^2$), porém com menor rejeição de óleo (49,4%), indicando que a presença das nanopartículas elevou a permeabilidade, mas comprometeu a seletividade do sistema devido a aglomeração da nanopartícula causada pela influência de campo magnético.

Por outro lado, a membrana sem aditivos MPU-0% apresentou rejeição de óleo de 25,9% e fluxo de $636,8\text{ L/h}\cdot\text{m}^2$, devido a menor seletividade causada pelo tamanho de poros e baixa molhabilidade que é menos afetada pela rugosidade e estrutura da superfície. Esses resultados indicam que o aumento da fração de fibras favorece a seletividade e o fluxo de permeado na separação de emulsões oleosas.

Figura 03- Taxa de rejeição de água e fluxo de filtração das membranas



Fonte: Autoria própria (2025).

Considerações

Com base nos resultados obtidos nos testes de separação de emulsões óleo em água, pode-se concluir que a adição de fibras e nanopartículas ao PU melhorou significativamente o desempenho das membranas. A incorporação de 3% de fibras aumentou a molhabilidade como porosidade e rugosidade, alcançando 92,7% de rejeição de óleo e fluxo de 563,2 L/h·m². Em contraste, membrana sem aditivos apresenta baixa seletividade e eficiência. Assim, as membranas modificadas superaram a pura, comprovando a eficácia da modificação da matriz polimérica.

Agradecimentos

FAPES, CAPES e UFES.

Referências

- 1- Ang, Micah Belle Marie Yap, et al. “Modifying Cellulose Acetate Mixed-Matrix Membranes for Improved Oil–Water Separation: Comparison between Sodium and Organo-Montmorillonite as Particle Additives”. *Membranes*, vol. 11, nº 2, janeiro de 2021, p. 80. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.3390/membranes11020080>.
- 2- Baig, Nadeem, et al. “Recent Progress in Microfiltration/Ultrafiltration Membranes for Separation of Oil and Water Emulsions”. *The Chemical Record*, vol. 22, nº 7, julho de 2022, p. e202100320. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1002/tcr.202100320>.
- 3- Kausar, Ayesha. “Phase Inversion Technique-Based Polyamide Films and Their Applications: A Comprehensive Review”. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 56, nº 13, setembro de 2017, p. 1421–37. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1276593>.
- 4- Zolfaghari, Reza, et al. “Demulsification Techniques of Water-in-Oil and Oil-in-Water Emulsions in Petroleum Industry”. *Separation and Purification Technology*, vol. 170, outubro de 2016, p. 377–407. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.026>.