

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

BRUNO JOSÉ ARCANJO GONÇALVES

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA DE
POLIDIMETILSILOXANO COM CARVÃO ATIVADO PARA SEPARAÇÃO DE
ACETONA, BUTANOL E ETANOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR
PERVAPORAÇÃO**

**BELO HORIZONTE – MG
2021**

BRUNO JOSÉ ARCANJO GONÇALVES

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA DE
POLIDIMETILSILOXANO COM CARVÃO ATIVADO PARA SEPARAÇÃO DE
ACETONA, BUTANOL E ETANOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR
PERVAPORAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Processos de separação.

Orientador (a): Kátia Cecília de Souza Figueiredo

Coorientador (a): Érika Cristina Cren

BELO HORIZONTE – MG
2021

G635p

Gonçalves, Bruno José Arcanjo.

Preparo e caracterização de membranas de matriz mista de polidimetilsiloxano com carvão ativado para separação de acetona, butanol e etanol de soluções aquosas por pervaporação [recurso eletrônico] / Bruno José Arcanjo Gonçalves. – 2021.

1 recurso online (130 f. : l., color.) : pdf.

Orientadora: Kátia Cecília de Souza Figueiredo.

Coorientadora: Érika Cristina Cren.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 89-130.

Bibliografia: f. 84-88.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Butanol - Teses. 3. Carbono ativado - Teses. I. Figueiredo, Kátia Cecília de Souza. II. Cren, Érika Cristina. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

“PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA DE POLIDIMETILSILOXANO COM CARVÃO ATIVADO PARA SEPARAÇÃO DE ACETONA, BUTANOL E ETANOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR PERVAPORAÇÃO”

Bruno José Arcanjo Gonçalves

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

51ª TESE APROVADA EM 25 DE FEVEREIRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por Sonia Denise Ferreira Rocha, Professora do Magistério Superior, em 25/02/2021, às 18:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Katia Cecília de Souza Figueiredo, Professora do Magistério Superior, em 25/02/2021, às 18:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Erika Cristina Cren, Coordenador(a) de curso, em 25/02/2021, às 18:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Viviane Santos Birchal, Diretor(a), em 25/02/2021, às 18:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Fabio Rodolfo Miguel Batista, Usuário Externo, em 26/02/2021, às 11:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Cristina Cardoso Pereira, Usuário Externo, em 27/02/2021, às 16:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0576134 e o código CRC 6469912B.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me permitido trilhar este caminho.

Agradeço aos meus pais, pelo imenso suporte emocional, amor e carinho sem precedentes. Sem eles, tenho certeza de que nunca chegaria tão longe em tão pouco tempo.

Agradeço à minha esposa, por estar ao meu lado e suportar junto comigo os desafios enfrentados.

Agradeço aos meus amigos, por estarem lá para me ouvir quando precisei desabafar, e me ajudar a esfriar a cabeça nos momentos de descanso.

Agradeço em especial à professora Katia Figueiredo, minha mentora, apoiadora, e guia, que andou junto comigo e me acompanhou ao longo de toda a jornada.

Agradeço à Professora Erika Cren, minha coorientadora, que também contribuiu de maneira imprescindível, para o andamento dos trabalhos.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, que em meio a discussões e ponderações, com certeza contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço aos colaboradores do DESA, DEMIN, DEMET, e outros setores da UFMG pelo auxílio nas análises e disponibilidade de ajudar nos momentos que precisei.

Agradeço aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Química, pelos serviços prestados e a paciência nos momentos de crise.

Agradeço à UFMG e CAPES, pela oportunidade do aprendizado e apoio financeiro, sem os quais esta realização não seria possível.

RESUMO

Os biocombustíveis têm auxiliado a suprir a demanda de energia crescente na sociedade, e neste contexto, o 1-butanol tem se destacado tanto como combustível, quanto como matéria-prima. Um problema na sua produção é a toxicidade às células que o produzem, juntamente com a acetona e o etanol. Desta forma, a pervaporação é um processo de separação que consiste em uma alternativa para remoção do butanol, acetona e etanol do mosto, à medida que são formados. Neste trabalho, foram preparadas e caracterizadas membranas de matriz mista compostas de polidimetilsiloxano (PDMS) preenchidas com carvão ativado para separação destas substâncias orgânicas de soluções aquosas sintéticas por pervaporação. Foram avaliados 3 tipos de carvão ativado e três materiais porosos como suporte das membranas, sendo considerados a adsorção dos orgânicos ao carvão ativado e a intrusão de PDMS nos poros para a escolha. As membranas foram preparadas pela polimerização in-situ do PDMS e recobrimento de um suporte sem trama. Foram utilizados teores de carvão ativado de 1, 2 e 3% em massa. As membranas preparadas apresentaram espessura em torno de 400 μm , com espessura estimada da pele seletiva em torno de 100 μm . Os resultados de análise térmica indicaram uma pequena alteração dos perfis de degradação observados, provavelmente pelo baixo teor de carga nas membranas. Nenhuma alteração química foi identificada pelo FTIR. Em relação à pervaporação, observaram-se baixos fluxos e seletividade ($12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, e 1,6 para a membrana com 1% de CA, o melhor desempenho observado), para o butanol se comparados com sistemas semelhantes na literatura. Isso ocorreu provavelmente devido à intrusão do PDMS no suporte, produzindo uma pele muito espessa e reduzindo o desempenho. Além disso, observou-se que a seletividade às substâncias orgânicas foi mais dependente das alterações físicas que o carvão provocou no arranjo das membranas do que das interações químicas com os permeantes. Os resultados obtidos revelaram o potencial de aplicação do sistema PDMS/carvão ativado para a separação do butanol de soluções aquosas diluídas.

Palavras-chave: Pervaporação; PDMS; carvão ativado; 1-butanol.

ABSTRACT

Biofuels have helped to meet the growing demand for energy in society, and in this context, 1-butanol has stood out both as a fuel and as a raw material. The problem in its production is the toxicity to the cells that ferment it, along with acetone and ethanol. In this way, pervaporation is a separation process that consists of an alternative to remove butanol, acetone and ethanol from the broth, as they are formed. In this work, composite mixed matrix membranes of polydimethylsiloxane (PDMS) filled with activated carbon were prepared and characterized to separate these organic substances from synthetic aqueous solutions by pervaporation. Three types of activated carbon were evaluated as loads, and three porous materials were studied as support materials, and the adsorption of organics on activated carbon as well as the intrusion of PDMS into the pores were considered for choosing. The membranes were prepared by in-situ polymerization of the PDMS, covered by a non-woven support material. Activated carbon contents of 1, 2 and 3% by weight were used. The prepared membranes had a thickness of around 400 μm , with an estimated thickness of the selective skin around 100 μm . The results of thermal analysis indicated a small change in the observed degradation profiles, probably due to the low loading content in the membranes. No chemical changes were identified by the FTIR. Regarding pervaporation, low flux and selectivity (12 $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$, and 1.6 for the membrane with 1% CA, the best performance observed) were observed for butanol compared with similar systems in the literature. This was probably due to intrusion of PDMS into the support, producing a very thick skin and reducing performance. In addition, it was observed that the selectivity to organic substances was more dependent on the physical changes that AC caused in the arrangement of the membranes than on the chemical interactions with the permeants. The results obtained revealed the potential of the PDMS/activated carbon system for separation of butanol from dilute aqueous solutions.

Keywords: Pervaporation; PDMS; activated carbon; 1-butanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema de um sistema de pervaporação.	20
Figura 3.2 - Esquema de morfologias de membranas isotrópicas, seção transversal.....	22
Figura 3.3 - Esquema de morfologias de membrana anisotrópicas comerciais, seção transversal.	23
Figura 3.4 - Estrutura do PDMS.	29
Figura 3.5 - Reação de selantes comerciais de cura acética	30
Figura 3.6 - Reação de reticulação de PDMS em selantes de cura acética.....	30
Figura 3.7 - Reação de reticulação de PDMS via adição com catalisador de platina.....	31
Figura 4.1 - Projeto (a) e fotografia (b) da grade de pervaporação.....	52
Figura 4.2 - Projeto (a) e fotografia (b) do tanque de alimentação.....	53
Figura 4.3 - Esquema do sistema de pervaporação.....	54
Figura 5.1 - Teste cinético de adsorção do carvão de osso bovino para o butanol.....	57
Figura 5.2 - Teste cinético para soluções aquosas de butanol, acetona e etanol separadamente com carvão ativado.....	59
Figura 5.3 - Ajuste da isoterma de Freundlich para a adsorção do butanol em carvão ativado comercial (Merck) à temperatura de 27 °C.....	59
Figura 5.4 - Ajuste da isoterma de Freundlich para a adsorção da acetona em carvão ativado comercial (Merck) a temperatura de 27 °C.....	60
Figura 5.5 - Ajuste da isoterma de Freundlich para a adsorção do etanol em carvão ativado comercial (Merck) à temperatura de 27 °C.....	60
Figura 5.6 - Membranas de PDMS em suporte de acetato de celulose.....	62
Figura 5.7 - Membranas de PDMS em suporte de PEI.....	63
Figura 5.8 - Membranas iniciais de PDMS com suporte de algodão (direita) e poliéster (esquerda).....	64
Figura 5.9 - Membranas de matriz mista de PDMS com e sem carvão ativado sobre suporte de poliéster.....	65
Figura 5.10 - Curvas de I(%) da membrana imersa em acetona, butanol e etanol a temperatura de 25°C.....	66
Figura 5.11 - Termogramas obtidos para as membranas de PDMS assimétrica e carga de 0 a 3% de carvão ativado.....	70
Figura 5.12 - Análises de DSC obtidas para as membranas de PDMS assimétrica e carga de 0 a 3% de carvão ativado.....	70
Figura 5.13 - Análise de TGA e DTA obtida para a membrana de PDMS assimétrica sem carga.....	71

Figura 5.14 - Espectro de FTIR das membranas de PDMS assimétrica com carga de 0 a 3% de carvão ativado.....	72
Figura 5.15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das membranas de PDMS assimétricas e carvão ativado.....	74
Figura 5.16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das membranas de PDMS assimétricas e carvão ativado.....	75
Figura 5.17 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas de PDMS assimétricas e carvão ativado.....	76
Figura 5.18 - Variação do fluxo permeado em função do teor de carvão ativado nas membranas.....	77
Figura 5.19 - Fator de enriquecimento β em função do teor de carvão ativado nas membranas.....	79
Figura 5.20 - Fator de separação α em função do teor de carvão ativado nas membranas.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Breve descrição de processos de produção de membranas.....	25
Tabela 3.2 - Dados de pervaporação de trabalhos de separação de butanol a partir de soluções aquosas.....	40
Tabela 3.3 - Dados de pervaporação para trabalhos de separação de butanol de mostos fermentativos.....	42
Tabela 4.1: Concentrações das soluções de acetona, butanol e etanol para os testes de equilíbrio de adsorção.....	45
Tabela 4.2 - Parâmetros da análise cromatográfica.....	55
Tabela 5.1: Dados dos carvões ativados.....	57
Tabela 5.2 - Parâmetros da equação de Freundlich ajustados para os testes de equilíbrio para cada solvente separadamente, a 27°C.....	61
Tabela 5.3 - Resultados do teste de inchamento das membranas e outros parâmetros dos solventes.....	66
Tabela 5.4 - Resultados de espessura das membranas.....	68
Tabela 5.5 - Temperaturas obtidas nos ensaios termogravimétricos.....	69
Tabela 5.6 - Espessura da camada densa das membranas.....	73
Tabela 5.7 – Resultados de pervaporação para as membranas em função do teor de carvão ativado.....	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	18
2.1. Objetivo geral	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Pervaporação	19
3.1.1. TEORIA	20
3.2. Membranas	22
3.2.1. MEMBRANAS POLIMÉRICAS	23
3.2.2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE MEMBRANAS	24
3.2.3. Membranas para pervaporação	26
3.2.4. Membranas de matriz mista	27
3.3. ESTADO DA ARTE	32
4. METODOLOGIA:	43
4.1. Materiais utilizados	43
4.2. Escolha e caracterização do carvão ativado	43
4.2.1. ANÁLISE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	44
4.3. Preparo das membranas	46
4.3.1. TESTES PRELIMINARES DE SUPORTE	46
4.3.2. PREPARO DA MEMBRANA DE MATRIZ MISTA DE PDMS COM CARVÃO ATIVADO E SUPORTE DE POLIÉSTER	48
4.4. Caracterização das membranas	49
4.4.1. TESTE DE INCHAMENTO	49
4.4.2. ESPESSURA	50
4.4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	50
4.4.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	50
4.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	51
4.4.6. PROPRIEDADES DE TRANSPORTE – PERVAPORAÇÃO	51
4.4.7. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Caracterização do carvão ativado	56
5.1.1. TESTES PRELIMINARES	56
5.1.2. ANÁLISE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	58
5.2. Preparo das membranas	61
5.2.1. TESTES PRELIMINARES DE SUPORTE	61

5.2.2.	CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA DE MATRIZ MISTA DE PDMS COM CARVÃO ATIVADO E SUPORTE DE POLIÉSTER.....	64
5.2.3.	TESTE DE INCHAMENTO	65
5.2.4.	ESPESSURA	68
5.2.5.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	69
5.2.6.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	71
5.2.7.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	73
5.2.8.	PERVAPORAÇÃO.....	76
6.	CONCLUSÃO.....	82
7.	TRABALHOS FUTUROS	83
8.	REFERÊNCIAS.....	84
	ANEXOS.....	89

LISTA DE SIGLAS

ABE - Acetona, butanol e etanol
AC - Acetato de celulose
ATR - Reflectância total atenuada
BET - Brunauer, Emmet, Teller
CA - Carvão ativado
CNT - Nanotubos de carbono
DSC - Calorimetria diferencial exploratória
DTA - Análise térmica diferencial
FID - Detector de ionização de chama
FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho
HF - Fibra oca
HNT - Nanotubos de haloisita
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MMMs - Membranas de matriz mista
NMP - N-metilpirrolidona
PAN - Poliacrilonitrila
PDMS - Polidimetilsiloxano
PDMSM - Poli (dimetilsilmetileno)
PE - Polietileno
PEBA - Poli-éter-bloco-amida
PEI - Polieterimida
PhTMS - Feniltrimetoxiisilano
POMS - Polioctilmetilsiloxano
PPSU - Polifenilsulfona
PSDS - Poliestireno-b-polidimetilsiloxano-b-poliestireno
PSI - Índice de separação da pervaporação
PTMSP - Poli[1-(trimetilsilil)-1-propino]
PVA - Poli (álcool vinílico)
PVDF – Poli (fluoreto de vinilideno)
PVP - Polivinilpirrolidona
TGA - Análise termogravimétrica
ZIFs - Estruturas de imidazol zeolítica

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração	g.L^{-1} , %massa
p	Pressão	Pa,
S	solubilidade	g.L^{-1}
ΔH_s	Calor da solução	J
J_i	Fluxo do componente i	$\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
l	Espessura da membrana	m
D	Coeficiente de difusão	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
A	Área da membrana	m^2
t	Tempo	h
m	massa	g
α	Fator de seletividade ou separação	-
β	Fator de enriquecimento	-
C_a	Concentração da espécie a na alimentação	g.L^{-1}
C'_a	Concentração da espécie a no permeado	g.L^{-1}
C_b	Concentração da espécie b na alimentação	g.L^{-1}
C'_b	Concentração da espécie b no permeado	g.L^{-1}
R	Constante dos gases ideais	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	g.g^{-1}
C_0	Concentração inicial	g.L^{-1}
C_e	Concentração no equilíbrio	g.L^{-1}
V	volume	L
k_F	Constante do modelo de Freundlich	-
n	Constante do modelo de Freundlich	-
q_m	Capacidade máxima de adsorção	g.g^{-1}
k_L	Constante do modelo de Langmuir	-
% l	Porcentagem de inchamento	%
m_f	Massa inicial	g
m_0	Massa final	g
δ	Parâmetro de solubilidade de Hansen	$(\text{Mpa})^{1/2}$
δ_p	δ para interações polares	$(\text{Mpa})^{1/2}$

δ_h	δ para interações de ligação de hidrogênio	$(\text{Mpa})^{1/2}$
δ_d	δ para interações dispersivas	$(\text{Mpa})^{1/2}$
δ_i	δ do componente i	$(\text{Mpa})^{1/2}$
δ_j	δ do componente j	$(\text{Mpa})^{1/2}$
Δ	Parâmetro de distância	$(\text{Mpa})^{1/2}$
P	Permeabilidade	Barrer

1. INTRODUÇÃO

A diminuição das reservas de combustível fóssil, bem como a procura por fontes renováveis de energia e processos sustentáveis, são alguns dos fatores que motivaram o interesse pela produção de biocombustíveis. A busca por esses produtos é inserida no contexto da biorrefinaria, que pode ser definida como o processamento sustentável de biomassa numa variedade de produtos comercializáveis de valor agregado (compostos químicos, materiais, alimentos e outros) e energia (biocombustíveis e calor) (CHERUBINI, 2010; FAHD et al., 2012). Um produto com grande potencial nessa área é o butanol, que tem atraído a atenção da comunidade científica por apresentar uma série de características promissoras. Diversos trabalhos discutem as particularidades e desafios da produção deste álcool, bem como apontam seus benefícios (AMIRI, 2020; EZEJI et al., 2007; GARCÍA et al., 2011).

O butanol apresenta vantagens como combustível, como por exemplo, seu alto calor de combustão de $26,8 \text{ MJ.L}^{-1}$, que supera o do etanol, de $21,1 \text{ MJ.L}^{-1}$. Além disso, já foi apontado que em misturas butanol/gasolina, há um maior rendimento na reação de combustão dos hidrocarbonetos do que nas misturas convencionais de gasolina e etanol. Já em misturas de butanol/diesel, ocorre a diminuição significativa de resíduos nitrogenados (NO_x). Assim sendo, o butanol tem sido considerado um biocombustível que pode ser usado nos motores e infraestrutura existentes, ampliando seu mercado atual, US\$ 5,58 bilhões, para o mercado potencial de biocombustível líquido, US\$ 250 bilhões (AMIRI, 2020). Por outro lado, o butanol apresenta uma ampla gama de aplicações em diversos setores da indústria, como cosméticos e fármacos. Este álcool pode ser produzido de maneira sustentável a partir de microrganismos (HARVEY e MEYLEMANS, 2010; VEZA et al., 2021; VIEIRA et al., 2019).

O biobutanol foi fermentado a partir de biomassa inicialmente pelo microrganismo *Clostridium acetobutylicum*, num processo denominado fermentação ABE, na qual são produzidos 1-butanol, acetona e etanol numa razão 6:3:1 em massa (GARCÍA et al., 2011). Um dos principais problemas da produção de biobutanol é sua separação do meio onde é produzido, uma vez que essa substância inibe o crescimento do microrganismo que o produz, reduzindo drasticamente sua produtividade.

Uma boa opção de processo para separar o butanol é a pervaporação (AZIMI et al., 2019; ÇALHAN et al., 2020; VEZA et al., 2021). Este processo de separação por membranas apresenta eficiência energética e alta seletividade, sendo utilizado atualmente em conjunto com a destilação nos processos de obtenção de etanol de alta pureza, além de sua aplicação em separação de compostos orgânicos da água (BAKER, 2004). No entanto, a eficiência do processo de pervaporação está intimamente ligada à afinidade da membrana utilizada pelos compostos de interesse.

NOBLE (2011) discutiu os desafios da produção de membranas para processos de separação. Os polímeros, que são os materiais mais utilizados para confecção de tais membranas, apresentam um decréscimo de sua seletividade à medida que a permeabilidade aumenta (NOBLE, 2011). A fim de se obter ambas as características para as membranas, foi sugerida a produção de membranas de matriz mista, que possibilitaria um efeito sinérgico de dois materiais com a finalidade de superar o desempenho dos materiais utilizados separadamente. Membranas de matriz mista são definidas como a incorporação de uma fase sólida dispersa numa matriz polimérica densa. A produção deste tipo de membranas também apresenta vários desafios, como por exemplo, a dispersão da fase sólida na matriz polimérica. Uma dispersão inadequada pode causar, além da não incorporação das propriedades da carga, queda da seletividade da membrana. Vários trabalhos compreendem a adição de carga em diversos tipos de polímeros, incluindo cerâmicas, redes metal-orgânico, sílicas, compostos de carbono e catalisadores (LIU et al., 2011a; CHEN et al., 2013; YEN et al., 2012; WANG et al., 2016; ÇALHAN et al., 2020; LI et al., 2019; MAO et al., 2019). Ao escolher uma carga para a membrana, é importante investigar a afinidade do material com os compostos, a fim de avaliar a sua compatibilidade com o processo (ABDEHAGH et al., 2014).

Em um trabalho anterior, este grupo de pesquisa estudou o preparo de membranas de matriz mista para separação de butanol, etanol e acetona de soluções aquosas por pervaporação (GONÇALVES, 2015). Foram preparadas membranas de polidimetilsiloxano (PDMS), polímero que possui propriedades interessantes para esta aplicação, como hidrofobicidade e estabilidade térmica e química. Na ocasião, optou-se por utilizar uma cola comercial, disponível no mercado, visando baixo custo e viabilidade. Como carga, utilizou-se carvão

ativado comercial, que também apresentava afinidade pelo solvente de interesse, o butanol (ABDEHAGH et al., 2013; POPESCU et al., 2003).

No trabalho mencionado, foi possível observar um comportamento atípico para as membranas preenchidas com carvão ativo. Era esperado que a seletividade da membrana fosse reduzida com o aumento da temperatura, visto que maior temperatura tende a aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando o espaço disponível para o transporte, resultando num aumento do fluxo através da membrana. Com esse aumento, a seletividade é reduzida, uma vez que é favorecida a passagem dos componentes menores, como a água em detrimento do butanol, reduzindo o fator de separação. No entanto, com o aumento da temperatura de 25 para 55°C, notou-se o aumento da seletividade da membrana de 278 para 370 (GONÇALVES et al., 2019) Uma possível explicação seria a temperatura maior facilitando o processo de dessorção do butanol da membrana, aumentando assim o fluxo deste solvente, resultando no aumento dos parâmetros medidos.

No presente trabalho, foi proposto o preparo de membranas de matriz mista compostas, a partir de um PDMS comercial da Dow Corning, bastante utilizado na literatura, contendo alguns tipos de carvão ativado como carga para separação efetiva de butanol em soluções sintéticas ABE utilizando a pervaporação. Vale destacar que não é do conhecimento deste grupo de pesquisa o uso do sistema (PDMS + carvão ativado comercial) com este propósito na literatura, o que constitui o ineditismo deste trabalho, muito embora AZIMI e colaboradores (2017 e 2018) tenham usado nanopartículas de carvão ativado com elevada área superficial dispersos em PDMS para separar o mesmo sistema, em temperaturas mais altas dos que as investigadas aqui. Foram investigados alguns materiais porosos como suporte das membranas assimétricas e avaliados três tipos de carvão ativado visando uma maior sorção do butanol nas membranas. Diferentemente do trabalho anterior, neste estudo é utilizado o PDMS de grau analítico, cujas características podem ser comparadas com resultados na literatura, além das novas metodologias de produção das membranas, e os suportes porosos.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi preparar e caracterizar membranas de matriz mista compostas de pele densa a partir do PDMS com carvão ativado como carga para separação de etanol, butanol e acetona de soluções aquosas por pervaporação.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos propostos para alcançar o objetivo geral foram:

- Selecionar um carvão ativado por meio da investigação do processo de adsorção de butanol, etanol e acetona e caracterizá-lo em relação à área superficial.
- Avaliar o acetato de celulose (AC), a polieterimida (PEI), o poliéster e o algodão como materiais de suporte poroso para a membrana densa.
- Preparar membranas compostas densas assimétricas de PDMS com adição de carvão ativado e suporte poroso;
- Caracterizar as membranas produzidas por: inchamento no solvente de interesse, determinação da espessura, análise termogravimétrica (TGA); espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Projetar e montar o sistema de pervaporação, que inclui o tanque de alimentação encamisado, a célula de permeação e a grade de vidro, além de outros equipamentos e utilidades.
- Avaliar as propriedades de transporte das membranas sintetizadas na separação da solução modelo ABE via pervaporação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme mencionado na introdução, a produção de 1-butanol através do método ABE é limitada porque os produtos de reação são tóxicos aos microrganismos, impedindo seu crescimento. De acordo com o MARCANO e TSOTSIS (2002), para fermentação com microrganismos *C. acetobutylicum* e *C. beijerinckii*, o rendimento é de apenas cerca de 20 g.L⁻¹, dos quais apenas 8-13 g são efetivamente butanol, sendo o restante acetona e etanol. Na verdade, 13 g.L⁻¹ é considerada a concentração limitante tolerada por cepas de bactérias naturais (ABDEHAGH et al., 2013; MARCANO e TSOTSIS, 2002). Portanto, duas alternativas têm sido consideradas para melhorar o processo: a engenharia genética de cepas mais resistentes para suportar o aumento da quantidade de solvente, e a implementação de técnicas de separação para extrair os produtos diretamente do mosto fermentativo (ABDEHAGH et al., 2013). A destilação era o principal processo de separação, mas a alta demanda energética a torna muito cara. Como alternativa, outros processos de separação, tais como extração líquido-líquido, arraste de gás e adsorção estão sendo propostos. No Anexo 1, é apresentada uma revisão da literatura a respeito dos potenciais processos utilizados para a separação de butanol do meio fermentativo.

Em seguida, os principais fundamentos da pervaporação serão abordados, bem como a aplicação deste processo para a remoção de butanol de soluções aquosas.

3.1. Pervaporação

Pervaporação é um processo de separação por membrana para soluções líquidas (JIANG et al., 2009; BAKER, 2004). A substância com maior afinidade pelo material da membrana é preferencialmente sorvida, em seguida, difunde através do filme, sendo finalmente dessorvida do outro lado. Como resultado da diferença de pressão e/ou temperatura em toda a membrana, o permeado será uma solução gasosa enriquecida nos componentes de interesse, enquanto o retido fica mais pobre nos mesmos componentes (NÉEL, 1995). A mistura de gases é então resfriada e recuperada em fase líquida. A força motriz do processo é a diferença de potencial químico, geralmente induzida pela baixa

pressão no lado do permeado da membrana (MULDER, 1996). Esta pressão é fornecida utilizando-se uma bomba de vácuo ou um gás transportador. Um esquema simples do processo é apresentado na Figura 3.1.

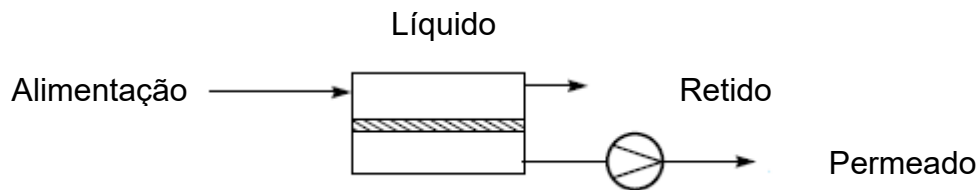


Figura 3.1 - Esquema de um sistema de pervaporação. Fonte: Próprio autor.

3.1.1. TEORIA

O transporte através de membranas densas, como as empregadas na pervaporação, acontece em uma sequência de etapas. Primeiro, há uma solubilização ou sorção das moléculas de substância penetrante na superfície da membrana no lado da alimentação. Em seguida, as moléculas se difundem através da membrana para o outro lado, na superfície do lado permeado, onde são desorvidas. Este modelo é chamado de modelo de sorção-difusão (HABERT et al., 2006; BAKER et al., 2010).

A etapa de sorção está relacionada ao aspecto termodinâmico do processo, envolvendo a incorporação da espécie permeante no polímero, enquanto a difusão está relacionada a aspectos cinéticos, uma vez que é uma questão de mobilidade na matriz polimérica.

A solubilidade de um gás em um polímero depende de sua temperatura, bem como da mobilidade das cadeias poliméricas. É importante notar que variações de temperatura resultam em diferentes efeitos. Um aumento da temperatura resulta em maior mobilidade para as cadeias de polímeros, mas também, diminui a condensação do gás permeado. Assumindo uma relação linear entre a concentração C no polímero e a pressão parcial do gás, p , temos a Equação 1:

$$C = S.p \tag{1}$$

Onde S é a solubilidade ou coeficiente de sorção. A relação entre o coeficiente de sorção e a temperatura geralmente segue a lei de Arrhenius (Equação 2):

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (2)$$

Onde S_0 é uma constante, T é a temperatura, R é a constante do gás, e ΔH_s é o calor da solução, que é uma soma dos calores de condensação e mistura.

A difusão através de uma membrana polimérica pode ser descrita pela lei de Fick. Admitindo estado estacionário, para uma membrana de espessura l, a equação pode ser integrada, conforme a Equação 3:

$$J_i = -D \frac{\partial C}{\partial X} = D \frac{(C_1 - C_2)}{l} \quad (3)$$

Onde J_i é o fluxo através da membrana para o componente i, D é o coeficiente de difusão e C_1 e C_2 são as concentrações do componente permeante em ambos os lados da membrana.

Em termos práticos, o desempenho da pervaporação é medido pelo fluxo através da membrana, " J_i ", também definido pela Equação 4,

$$J_i = \frac{m}{At} \quad (4)$$

Onde m é a massa de permeado que atravessa a membrana, A é área de membrana e t é o tempo de operação.

O fluxo é geralmente expresso em $g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$. A seletividade da membrana também é um parâmetro importante, e é representada por dois fatores adimensionais. Os parâmetros α e β são chamados de fator de seletividade e fator de enriquecimento, respectivamente, pela *Terminology Commission* da Sociedade Europeia de Ciência e Tecnologia de Membrana (NÉEL, 1995). São obtidas a partir das composições da alimentação e do permeado, representadas pelas Equações 5 e 6.

$$\alpha = \frac{c'a/c'b}{Ca/Cb} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{c'a}{Ca} \quad (6)$$

Onde C_a e $C'a$ são a concentração dos componentes selecionados na alimentação e no permeado, respectivamente, e C_b e $C'b$ a concentração de componentes retidos na alimentação no permeado, respectivamente.

Também é comum o uso do Índice de Separação da Pervaporação (PSI), obtido pela Equação 7:

$$PSI = J(\alpha - 1) \quad (7)$$

3.2. Membranas

As membranas podem ser definidas como uma barreira que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes na alimentação (HABERT et al., 2006).

As membranas possuem diversas características, dependendo das funções que desempenham. Quanto à morfologia, as membranas podem ser divididas em duas categorias: porosas e densas. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram esquemas das morfologias mais comuns da seção transversal de membranas (HABERT et al., 2006).

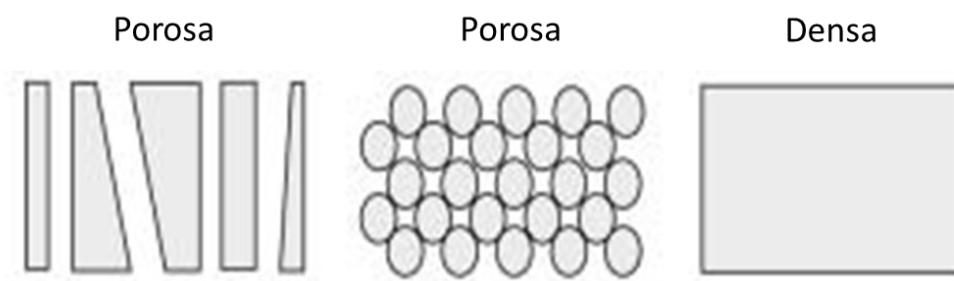


Figura 3.2 - Esquema de morfologias de membranas isotrópicas, seção transversal.
Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006.

A estrutura de membranas também é classificada como isotrópica ou anisotrópica. Se a estrutura da membrana mantém as mesmas características ao longo da sua espessura, ela é isotrópica. Se isso não acontece, ela é anisotrópica.



Figura 3.3 - Esquema de morfologias de membrana anisotrópicas, seção transversal.
Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006.

As características morfológicas de importância mudam de acordo com o processo de separação utilizado. No caso de membranas porosas, a seletividade da membrana depende da relação entre o tamanho dos poros e das partículas, como é o caso de processos de filtração (micro, ultra e nanofiltração). Neste caso, o material da membrana deve ser adequado às substâncias separadas. No caso de membranas densas, a separação baseia-se na afinidade das espécies de interesse e a membrana utilizada, uma vez que os compostos são sorvidos e, em seguida, difundem-se através da membrana.

Quanto aos materiais, as membranas se dividem basicamente entre orgânicas, que compreendem em sua maioria substâncias poliméricas, e inorgânicas, constituídas normalmente de metais ou cerâmicas (HABERT et al., 2006).

3.2.1. MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Polímeros são materiais bastante versáteis, definidos pela IUPAC como compostos formados por moléculas de massa molecular relativamente alta cuja estrutura essencialmente consiste na múltipla repetição de unidades derivadas de moléculas de massa molecular relativamente baixa (JENKINS et al., 1996). As chamadas unidades monoméricas, que se repetem na estrutura dos

polímeros, conferem diferentes propriedades químicas e mecânicas, como reatividade e capacidade de deformação (HABERT et al., 2006). A uniformidade das grandes cadeias ligadas covalentemente resulta também em fortes interações intermoleculares, que também contribuem para as propriedades mecânicas e estabilidade do material.

Uma característica importante dos polímeros para confecção de membranas é a mobilidade entre as cadeias poliméricas, visto que em processos de separação como a pervaporação, que requer membranas densas, a difusão das substâncias separadas ocorre entre os espaços livres entre essas cadeias, que varia de acordo com sua mobilidade (JIANG et al., 2009; HABERT et al., 2006).

A pervaporação geralmente é utilizada combinada a outras tecnologias, constituindo um processo híbrido. Em reatores assistidos por pervaporação, a utilização de membranas poliméricas é mais frequente que as inorgânicas, uma vez que os polímeros apresentam propriedades bastante diversificadas, e é possível combinar essas propriedades trabalhando com copolímeros, que contêm mais de uma unidade formadora em sua estrutura, possuindo propriedades de ambos os polímeros formados de apenas uma unidade monomérica (HABERT et al., 2006). Em processos de pervaporação em que é necessária uma membrana hidrofílica, é comum o uso do poli (álcool vinílico), PVA (SRIDHAR et al., 2006), e para processos que necessitam de membranas hidrofóbicas, se utiliza o polidimetilsiloxano, PDMS (LI et al., 2004).

3.2.2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE MEMBRANAS

A principal técnica de produção de membranas microporosas é chamada de inversão de fase. A técnica consiste na dissolução de um polímero em um solvente adequado seguido do espalhamento desta solução num suporte plano, havendo a formação de um filme delgado com espessura geralmente entre 20 e 200 micrômetros. O próximo passo é desestabilizar a solução causando um estado de supersaturação. Algumas maneiras de causar esse efeito são: a adição de um terceiro componente no qual o polímero não seja solúvel (banho de não-solvente); preparo da solução a quente e depois redução da temperatura

(precipitação térmica); preparo da solução com um solvente volátil e um não solvente, sendo que o anterior é volatilizado até a precipitação da solução (precipitação por evaporação de solvente); exposição da solução à vapores de um não solvente, que difundem através da solução causando a formação de membrana. A solução então, instável termodinamicamente, pode separar em várias fases (no mínimo duas), das quais uma tende a ser rica em polímero, e a outra, pobre. A fase rica tem sua viscosidade aumentada com o aumento da concentração de polímero. A formação da membrana ocorre quando a fase rica em polímero atinge a faixa de transição vítrea (na qual esta passa a exibir características de sólido), evitando um possível equilíbrio termodinâmico. Dependendo das características do sistema, como o tipo de polímero ou o método utilizado para a precipitação da membrana, pode-se manipular a morfologia da membrana obtida (HABERT et al., 2006). No caso do banho de imersão para a formação de membrana, por exemplo, o controle dos fluxos de solvente e não-solvente possibilita a vitrificação do polímero sem passar pela etapa de separação de fases, resultando na formação de uma membrana densa, mesmo o processo sendo voltado para membranas porosas (HABERT et al., 2006). Algumas outras técnicas de produção de membranas microporosas estão listadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Breve descrição de processos de produção de membranas microporosas (HABERT et al., 2006).

Técnica	Descrição	Observações
Sinterização	Fusão dos materiais em pó, em molde sob pressão.	Utilizada para polímeros, metais e cerâmicos. Não há necessidade de solubilização, possibilitando materiais com alta resistência química e mecânica. Morfologia predominante isotrópica.
Estiramento	Estiramento mecânico de filmes poliméricos densos, criando poros.	Técnica simples. Poros entre 1 e 10 µm geralmente (faixa limitada).
Gravação (Track-Etching)	Bombardeamento do filme por partículas nucleares carregadas, seguido de tratamento químico para formação de poros nos locais danificados.	Forma poros perfeitamente cilíndricos, número de poros depende do tempo e intensidade do bombardeamento. Exige equipamento complexo.

No caso de membranas densas, vale notar que as isotrópicas têm pouco valor comercial, visto que são geralmente espessas e o fluxo de permeado é extremamente baixo. Assim sendo, a principal técnica para deposição de um filme denso sob um suporte microporoso (constituindo uma membrana anisotrópica) é chamada de *casting* (ou espalhamento), em que se despeja uma solução com o polímero numa superfície e, sobre ela, a membrana microporosa, seguindo então da evaporação do solvente de maneira controlada. Vale lembrar que a inversão de fases também pode produzir membranas densas (HABERT et al., 2006).

3.2.3. Membranas para pervaporação

Para utilização comercial da pervaporação, as membranas devem geralmente ter morfologia anisotrópica, com uma camada densa depositada na superfície de um substrato poroso. A camada densa é responsável pela separação dos componentes, enquanto o substrato poroso serve de sustentação mecânica e não apresenta resistência à passagem da solução a ser separada (HABERT et al, 2006). Os pré-requisitos do substrato poroso são os mesmos exigidos por membranas para separação de gases por difusão de Knudsen:

- Uma subestrutura aberta para minimizar a resistência ao transporte e também evitar condensação capilar (preenchimento dos poros por líquidos provenientes da fase vapor condensados).
- Uma superfície com alta porosidade e distribuição de poros estreita.

Essa configuração serve para evitar quedas de pressão significativas que influenciem na força motriz do processo, ou seja, evitem a condensação capilar, mas ainda garantindo um tamanho de poros que permita a confecção adequada da membrana (MULDER, 1996).

É importante também que o polímero da pele apresente pouco inchamento na mistura alimentada, uma vez que um polímero muito inchado resulta em perda de seletividade, enquanto a sorção muito baixa também é ruim, pois acarreta um fluxo baixo. O ideal é que a membrana esteja num ponto intermediário. A utilização de polímeros amorfos é adequada para permitir este

inchamento, enquanto polímeros com ligações cruzadas (reticulados) corrigem o problema inverso, de excesso de inchamento (MULDER, 1996).

3.2.4. Membranas de matriz mista

Em 1960, houve uma rápida expansão nas tecnologias de separação por membranas, em especial de gases (LOEB E SOURIRAJAN, 1963). Esse crescimento foi devido aos vários tipos de membranas poliméricas disponíveis na época. Várias tecnologias economicamente viáveis foram implementadas, até que o desenvolvimento atingiu uma barreira no fim dos anos 90, em que era extremamente difícil produzir membranas poliméricas mais seletivas sem uma perda substancial na permeabilidade da membrana. A seletividade na membrana é determinada pela difusão de cada espécie gasosa através da matriz polimérica. Em geral, à medida que a permeabilidade cresce, isso geralmente é decorrente de uma estrutura mais aberta, causando uma perda na seletividade da membrana. Para obter um material polimérico que pudesse vencer essa limitação, pesquisadores procuram criar estruturas compostas em que seja produzido um efeito sinérgico para exceder o desempenho obtido pelas membranas de apenas um componente. Uma aproximação para vencer essa barreira foram as membranas de matriz mista (NOBLE, 2011).

Membranas de matriz mista podem ser definidas como a incorporação de uma fase sólida dispersa numa matriz polimérica contínua. O objetivo é utilizar a fase sólida na estrutura composta para obter um desempenho superior ao do polímero utilizado isoladamente. A fase sólida pode ser uma substância porosa, nanopartículas ou mesmo catalisadores. A membrana de matriz mista pode ter uma maior seletividade devido à natureza da fase sólida, ou até mesmo ter um ganho na permeabilidade, caso o coeficiente de difusão do soluto preferencial seja maior na fase sólida do que na matriz polimérica. No caso de adição de catalisadores, a ideia é obter um maior rendimento na reação do que no polímero sem carga (NOBLE, 2011).

Para que ocorra o transporte facilitado de um solvente através da membrana de matriz mista, deve haver uma quantidade mínima de carga na membrana para que o permeante preferencial possa interagir entre os sítios que

forneem uma rota facilitada de maneira eficiente. Essa concentrao mínima   chamada de limite de percola o (POLLO, 2008).

H  vários fatores a se considerar na produo de membranas de matriz mista. Primeiramente, deve-se considerar a compatibilidade entre a matriz polimérica e a fase sólida em termos de permeabilidade. Se a permeabilidade de uma fase for muito menor em rela o   outra, essa característica negativa pode dominar o processo de transferência de massa, diminuindo o desempenho da membrana. A mistura entre polímero e fase sólida deve ser de fácil processamento. A adi o do sólido não pode dificultar a confec o do filme polimérico. Outro fator que pode ser relevante é o tamanho das partículas da fase sólida. Um estudo relativo ao tamanho das partículas de zeólitas inseridas em membranas de PDMS mostrou que partículas maiores resultaram num aumento da permeabilidade, embora os resultados indiquem que haja um limite para o aumento deste tamanho (TANTEKIN-ERSOLMAZ et al., 2000).

Um fator muito importante é a distribuio das partículas na matriz do polímero. Os efeitos sinérgicos das membranas de matriz mista dependem da distribuio homog nea das partículas pela membrana. Esse é um dos desafios na escolha dos materiais, visto que aglomerao de partículas, observada especialmente em altas concentrao de carga, aumenta a distância de difusão nos pontos de aglomerao e gera t mbeo espaos entre as partículas da fase sólida, minimizando o efeito sinérgico que se espera observar. Por último,   necessário mencionar a interface polímero/fase sólida. Esse contato deve ser tal que elimine qualquer espao entre os materiais, mas que não bloqueie o acesso   superfície do sólido ou   sua estrutura porosa (NOBLE, 2011).

A seguir, é apresentada uma revisão sobre os materiais selecionados para o preparo das membranas de matriz mista utilizadas neste trabalho, o polidimetilsiloxano, PDMS, e o carvão ativado.

3.2.4.1. PDMS

O polidimetilsiloxano é um polímero que pertence ao grupo dos organossilicones (AMBROSI, 2012). É composto por uma cadeia de Si – O,

substituída por grupos metila, como se observa na Figura 3.4. Essa configuração confere grande flexibilidade ao material (RAO et al., 2007).

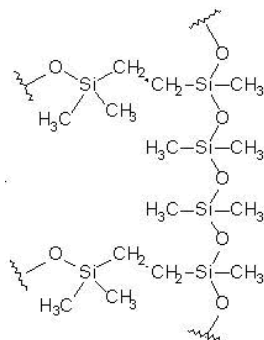


Figura 3.4 - Estrutura do PDMS.
Fonte: CAMPBELL, 1999.

Uma de suas características é uma baixa temperatura de transição vítrea, de -123°C , o que confere propriedades elastoméricas ao material na temperatura ambiente (AMBROSI, 2012; SADRZADEH et al., 2009). É o material mais comumente utilizado para separar hidrocarbonetos de outros gases (SADRZADEH et al., 2009). Em aplicações para separação de gases, o PDMS tem sido muito visado na confecção de membranas devido às suas propriedades de alta permeabilidade gasosa, estabilidade térmica e química apreciável, além do caráter hidrofóbico, que permite seu emprego na remoção de compostos orgânicos voláteis de composições gasosas ou líquidas por pervaporação. Outras características que o tornam interessante do ponto de vista industrial são o baixo custo, facilidade de produção, baixa toxicidade e biocompatibilidade (RAO et al., 2007 e NOUR et al., 2012).

Em relação às membranas de PDMS, observa-se, como mencionado anteriormente, uma alta permeabilidade gasosa, o que faz com que a membrana seja pouco seletiva (NOUR et al., 2012). Assim sendo, várias pesquisas na área procuram melhorar a seletividade em relação a um componente específico ou às propriedades de formação de membranas (NOUR et al., 2012).

Vale mencionar que em quase todos os estudos é observado o uso de um agente reticulante para melhorar o desempenho das membranas.

Polímeros de silicone podem ser facilmente transformados em uma rede tridimensional, lhes atribuindo propriedades de uma resina ou um elastômero, através de reações de reticulação, ou seja, formação de ligações químicas entre cadeias poliméricas adjacentes. A reticulação do PDMS para formação de

elastômeros pode acontecer, por exemplo, por meio de reações radiculares e também por reações de condensação.

Selantes comerciais vendidos em depósitos de construção consistem em misturas de polímeros de silicone que ao reagir liberam ácido acético, como representado pela reação na Figura 3.5:

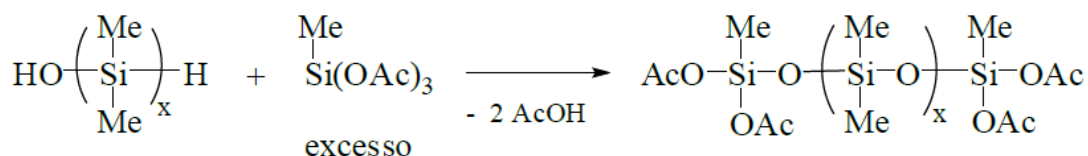


Figura 3.5 - Reação de selantes comerciais de cura acética

O silano, que está em excesso evita a reação do mesmo com duas cadeias de polímeros sendo que o resultado sempre terá duas funções terminais OAc. O produto apresentado ainda é um líquido e pode ser armazenado em recipientes lacrados. Quando o selante é aplicado e faz contato com a umidade do ar, os grupos acetoxilas são hidrolisados, continuando a reação de reticulação (Figura 3.6):

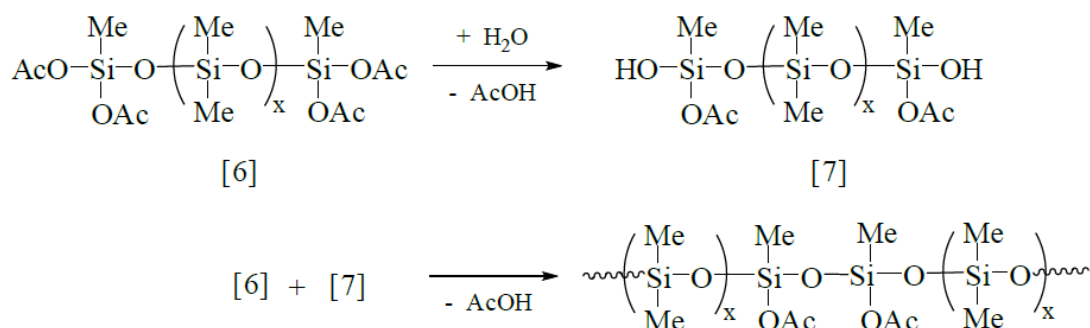


Figura 3.6 - Reação de reticulação de PDMS em selantes de cura acética.

Duas cadeias são então unidas por condensação, e a reação procede nos demais grupos acetoxis não convertidos. Normalmente se utiliza um catalisador organometálico de estanho. A reação requer que a umidade do ar se difunda para o interior do produto/membrana, e a reticulação ocorre da superfície para o interior (RATNER et al., 2013).

Outro tipo de reticulação é o de adição. Neste mecanismo, ocorre uma reação entre Si-H e as ligações insaturadas entre carbonos, como pode ser visto na Figura 3.7. Para este processo, podem ser utilizados sais de platina, paládio

ou ródio como catalisadores, e a reação pode ocorrer em temperatura ambiente. O PDMS Sylgard 184, bastante utilizado na literatura, é produzido por este tipo de reticulação (MASHAK e RAHIMI, 2009; WANG, 2015).

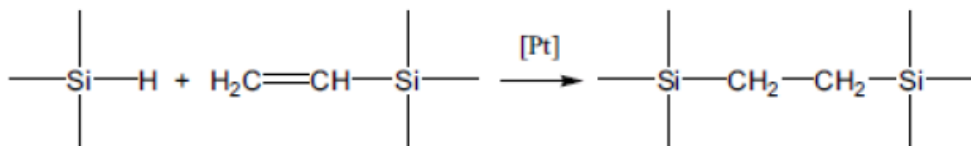


Figura 3.7 - Reação de reticulação de PDMS via adição com catalisador de platina.
Fonte: WANG, 2015.

3.2.4.2. Carvão ativado

O carvão ativado consiste num material carbonáceo poroso que possui uma alta capacidade de adsorção, proveniente de sua elevada área superficial (ZHOU et al., 2014). A estrutura do carvão ativado consiste uma base gráfica, em que as extremidades podem conter uma série de elementos, como, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, que aparecem como grupos funcionais (NIEDESBERG, 2012).

A capacidade de sorção do carvão ativado normalmente está relacionada com a distribuição dos poros em sua estrutura, característica que está relacionada ao modo geral de preparo do carvão. Os poros presentes no carvão são normalmente microporos (< 20 Angströms), mesoporos (20 – 500 Angströms) ou macroporos (> 500 Angströms). Em geral, o carvão ativado é microporoso, mas pode apresentar os outros poros maiores, que facilitam a passagem das partículas adsorventes até o interior das partículas de carvão (KOPAC e TOPRAK, 2007).

O carvão ativado pode ser produzido a partir de vários materiais. No caso do carvão de osso bovino, por exemplo, o processo de produção inclui a coleta, secagem, limpeza, trituração e pirólise. Utiliza-se também o termo calcinação, pois, com os fornos abertos, o osso pode ser processado em alta temperatura e com pouco oxigênio do ar atmosférico, o qual é um parâmetro importante na qualidade do produto final. O processo ocorre nessas condições, a temperaturas entre 500 a 800 °C (MESQUITA, 2016).

Há dois processos de ativação de carvão ativado, que são a ativação química e a ativação física. A ativação química compreende uma etapa de carbonização a uma temperatura específica na presença de agentes químicos, tais como KOH, NH₄Cl e ZnCl₂. Estes reagentes podem promover a formação de ligações cruzadas, resultando num carvão com matriz rígida, menos susceptível à perda por volatilização ou contração do volume quando submetido ao aquecimento em altas temperaturas. A ativação física consiste na carbonização de um precursor (que pode ser madeira, cascas de frutos, carvão mineral, etc.) seguida de uma gaseificação com vapor ou gás carbônico do carvão resultante. A formação da estrutura porosa ocorre através da eliminação de grande parte da massa interna do carvão. Uma vantagem do método químico sobre o físico é o maior rendimento, uma vez que na ativação química não há necessidade de queima do material precursor (HSU e TENG, 2000; KOPAC e TOPRAK, 2007).

O carvão ativado pode ser utilizado em várias áreas da indústria. Tem sido utilizado amplamente como adsorvente na purificação de gases e líquidos. Em outras áreas, HSU e TENG (2000) relataram a utilização de carvão ativado na produção de capacitores de alto desempenho. Da mesma forma, ZHOU e colaboradores (2014) trabalharam com a remoção de iodeto gasoso radioativo, presente em usinas nucleares, utilizando carvão ativado.

Devido à sua importância e demanda, pesquisas têm sido feitas para produzir carvão ativado de várias fontes diferentes, como pneus usados, cascas de alimentos e outros resíduos, além dos mais comumente utilizados carvões de material lignocelulósico (FERNANDEZ et al., 2014; HSU e TENG, 2000; KOPAC e TOPRAK, 2007).

3.3. ESTADO DA ARTE

Nesta seção, são apresentados trabalhos envolvendo a separação do butanol de soluções modelo e dos mostos de fermentação, juntamente com algumas de suas descobertas e considerações.

Jee e Lee (2014) investigaram o desempenho de membranas compostas por uma camada assimétrica de suporte poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, uma camada ativa de PDMS, e uma terceira camada de feniltrimetoxiisilano, PhTMS.

O último componente foi apontado pelos autores como tendo boa afinidade com 1-butanol, por isso foi adicionado para melhorar a seletividade. Também foi testada uma membrana contendo apenas PDMS e PVDF para comparação. Eles submeteram as membranas à pervaporação de uma solução modelo ABE e a uma solução de fermentação. Eles obtiveram bons resultados em relação ao efeito de sua camada extra PhTMS. O fluxo total passou de 159,64 para 261,4 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, e o fator de separação aumentou de 43,11 para 46,82, o que não é um avanço muito grande, mas o aumento do fluxo é realmente significativo.

Em outro estudo, Jee e colaboradores (2016) investigaram membranas de PVDF/PDMS com complexos metálicos Fe(II) e Co(II) aderidos às membranas de PVDF. No referido trabalho, foi apontado que os complexos metálicos que mantêm uma forma neutra, podem ocasionalmente assumir a forma iônica, o que contribui para uma cadeia de polímeros ligeiramente mais polarizada, aumentando sua afinidade com substâncias polares, como os álcoois. Assim, as membranas PDMS/PVDF/Fe(II) e Co(II) foram avaliadas em pervaporação. Os testes foram realizados com uma solução de butanol/água contendo 3% em massa de butanol. Seus resultados apontaram maior sorção nas membranas com complexos metálicos em comparação com as de controle, o que significaria maior fluxo para essas membranas. Como esperado, obtiveram um fluxo total de 331,84 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e fator de separação de 42 para o complexo metálico (Fe), em comparação com 233,33 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ e 44 para as membranas não alteradas.

Dubreuil e colaboradores (2013) estudaram o desempenho de uma membrana de poli[1-(trimetilsilil)-1-propino], PTMSP, em um teste de pervaporação com mosto fermentativo como alimentação, em comparação com PDMS comercial. Seus objetivos também foram tentar resolver problemas de incrustação observados para membranas semelhantes em outros trabalhos. A membrana também tinha sílica em sua matriz para aumentar a fração de volume livre. Os resultados mostraram um fator de separação de 40 no início, reduzido para cerca de 20 nas primeiras 140 horas, depois gradualmente caiu para 10 em 200 horas, devido à incrustações. O fluxo começa próximo de 5 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, caindo para 2,5 e depois 1,5 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Os autores identificaram ácido butírico, ácidos graxos de cadeia longa e ácido esteárico como principais agentes de incrustação. Uma solução proposta foi introduzir uma etapa de nanofiltração para

remover agentes de incrustação, o que resultou em desempenho estável com um fator de separação de 27,5 para 1-butanol.

Li e colaboradores (2010) prepararam uma membrana de três camadas, composta por uma densa camada ativa de PDMS, e duas outras polietileno (PE) com alta porosidade como suporte, para separar uma solução aquosa butanol por pervaporação. Para uma alimentação butanol de 2% em massa, a 37°C, obteve-se um fluxo total de $132 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ com fator de separação de 32. Eles notaram que um aumento na espessura da camada PDMS aumentou o fator de separação, ao custo de uma diminuição no fluxo. Além disso, a adição das camadas de PE aumentou o desempenho da pervaporação para o 1-butanol, aumentando o fluxo de 10 para 20-30 $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, e fator de separação de 40 para 50, em comparação apenas com PDMS (LI et al., 2010).

Liu e colaboradores (2011) estudaram uma membrana de matriz mista contendo PDMS e preenchimentos cerâmicos devido à sua estrutura microporosa, e avaliaram fatores como temperatura, concentração de alimentação e fluxo, para soluções de butanol/água. Eles obtiveram um fluxo total de $457 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, com um fator de separação de 26,1 para 40°C e 1% em massa de butanol na alimentação (LIU et al., 2011a)

O mesmo desempenho da membrana foi testado em um trabalho diferente (LIU et al., 2011b) em pervaporação com mosto fermentativo como alimentação. Obteve-se um fluxo médio de $670 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para uma concentração de alimentação butanol de $4,5 \text{ g.L}^{-1}$ e fator de separação de 16,7. Eles têm usado um valor médio para o fluxo devido a flutuações na medição causada por incrustação na membrana. Apesar disso, a membrana poderia ser facilmente recuperada posteriormente lavando-a com água, e seu desempenho devidamente restaurado.

Yen e colaboradores (YEN et al., 2012) estudaram o efeito da adição de nanotubos de carbono, CNT, a um filme de poli-éter-bloco-amida, PEBA. Eles testaram membranas sem preenchimento, com 5 e 10% em massa de nanotubos de carbono, na pervaporação com o mosto fermentado como alimentação. A melhor membrana foi aquela com 5% em massa de nanotubos de carbono, mostrando fluxo de $16 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, e fator de separação de 19. Foi sugerido que os nanotubos em excesso preencheriam partes do volume livre na matriz da PEBA, reduzindo o desempenho.

Borisov e colaboradores (BORISOV et al., 2014) estudaram o comportamento das membranas PTMSP, preenchidas com 1 a 3% de poli (dimetilsilmetileno), PDMSM, um polímero macio e elastomérico, em pervaporação com soluções aquosas de 1-butanol. Eles notaram que o PDMSM causou um aumento no fluxo total de 75% e no fator de separação de 67%, em comparação apenas com o PTMSP. As membranas de 30 μm preenchidas com 2% de PDMSM apresentaram um fluxo de $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ e fator de separação de 128 para soluções de alimentação butanol de 2% em massa a 25°C .

Zhou e colaboradores (ZHOU et al., 2011) usaram uma membrana de PDMS preenchida com um alto teor de silicalite-1 de 65% em massa, para separação de soluções diluídas ABE por pervaporação. Eles estudaram as variáveis temperatura, pressão, composição e concentração de alimentação, utilizando soluções binárias e a solução ABE. Sua melhor condição rendeu fluxo butanol de $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para 35°C e 1% em butanol solução de alimentação aquosa.

Li e colaboradores (LI et al., 2016) desenvolveram uma membrana cerâmica de fibra oca revestida de PEBA, otimizada pelo controle de parâmetros como viscosidade e concentração de polímero. Sua nova membrana foi obtida por *dip coating*, ou seja, mergulhando a fibra oca cerâmica em uma solução de PEBA. A membrana foi avaliada na pervaporação com alimentação de soluções aquosas de butanol/água a 1% em massa. Sua melhor condição rendeu um alto fluxo total de $4196 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, com um fator de separação de 21 para a temperatura de alimentação de 60°C , com mais de 200 h de operação estável, mas aos 25°C ainda apresentou considerável eficiência, com fluxo total de $891 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, e fator de separação em torno de 15.

Liu e colaboradores (2015) desenvolveram e exploraram o efeito do empacotamento adequado de uma membrana PDMS/fibra oca cerâmica para recuperação de biobutanol a partir de mosto fermentativo. O mesmo grupo desenvolveu o processo de revestimento da cerâmica de fibra oca em uma solução PDMS/n-heptano (Dong et al., 2014), e neste trabalho foram investigadas condições ideais de empacotamento. Foi obtido um módulo com 7 feixes de membranas de fibra oca empacotados, resultando em $560 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$, mostrando desempenho estável acima de 120 h de trabalho com fluxo total em

torno de $1000 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, e fator de separação de 22,2 para butanol, operando a 40°C (LIU et al., 2015).

Rom e colaboradores (2016), investigaram o desempenho de uma membrana de polioctilmetilsiloxano com uma camada de suporte de poliacrilonitrila (PAN) em pervaporação, com alimentação de diferentes soluções com concentração entre 0,5 e 1,5% em massa, e temperaturas de 25 a 50°C . Para uma solução binária de butanol/água, eles descobriram um aumento na seletividade do butanol com o aumento da temperatura. A razão é o efeito de inchamento, que aumenta a difusão todas as moléculas, e como o butanol tem mais afinidade com a membrana do que a água, isso resulta em maior seletividade. A melhor seletividade foi de 2,1 a 55°C de temperatura e 1,3% em massa butanol na alimentação. Para a solução butanol/acetona, observou-se um acoplamento positivo de fluxo, que aumentou o fluxo de butanol em 15%. Isso foi explicado pela alta afinidade entre acetona e a membrana, que inchou mais, aumentando o fluxo geral. No entanto, em um teste com a solução quaternária ABE, não ocorreu tal efeito para o etanol, indicando sua menor afinidade com o POMS. Em um teste com um mosto fermentativo pré-filtrado e sem microrganismos, a membrana separou com sucesso os componentes ABE, retendo até mesmo os outros componentes, como ácido acético, ácido láctico e glicose. Por outro lado, observaram uma degradação da membrana em corridas posteriores, onde o mesmo fluxo e seletividade para a solução binária eram menores (ROM et al., 2016).

Shin e colaboradores (2015) estudaram uma membrana de copolímero de poliestireno-b-polidimetilsiloxano-b-poliestireno, PSDS, para separar ABE do mosto de fermentação. A ideia era melhorar as propriedades mecânicas das clássicas membranas de PDMS adicionando blocos rígidos de poliestireno, resultando no copolímero de 3 blocos. Eles produziram membranas muito finas de $2 \mu\text{m}$, que foram comparadas com membranas PDMS comerciais de última geração. No teste de solução binária, a membrana PSDS teve fluxo de $420 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e fator de separação de 24 para butanol, contra os $170 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e 16 do PDMS sozinho. No teste de fermentação contínua assistida por pervaporação, obtiveram $220 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para butanol e fator de separação de 21, muito superior aos $110 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e 14 para PDMS. (SHIN et al., 2015)

Yin e colaboradores (2017) estudaram o desempenho de uma membrana de matriz mista de PDMS preenchida de estruturas de imidazol zeolítica (ZIFs), um subgrupo de estruturas orgânicas metálicas, que são materiais híbridos cristalinos nanoporosos. Eles testaram concentrações de carga de 0 a 40%, em soluções binárias de etanol/água e butanol/água. Um fenômeno interessante que eles relataram é que a adição de certos preenchimentos pode envenenar o catalisador de platina para a reticulação do PDMS, então foi verificado o efeito dos componentes da solução de ZIFs separadamente adicionando-os na solução PDMS. A melhor membrana foi carregada com 40% de ZIF, atingindo uma seletividade de 0,81 para etanol/água e fator de separação em torno de 12, e 5,64 de seletividade para 1-butanol, com fator de separação tão alto quanto 70, ambos para soluções de 2% em massa de alimentação, a 60°C (YIN et al., 2017).

Wang e colaboradores (2016) estudaram uma membrana de matriz mista de PDMS preenchido com ZIF-7, um tipo de estruturas de imidazol zeolítica. Eles investigaram o desempenho de pervaporação da membrana para separar 1-butanol de uma solução aquosa, e estudaram variações de temperatura, composição da alimentação e porcentagem de carga. Em primeiro lugar, observaram uma dispersão adequada das nanopartículas Zif-7 na matriz de membrana. O aumento da temperatura melhorou o fator de separação até 60°C, depois reduziu a eficiência. Isso foi explicado pela dualidade da teoria da sorção-difusão, pois o aumento da temperatura beneficiaria o processo de difusão, mas diminuiria a sorção, que, segundo os autores, seria o mecanismo mais influente para essa parte do processo. A porcentagem de carga testada foi de 0 a 40, mas, assim como a temperatura, melhorou a separação até 20% em massa, depois teve a eficiência reduzida. Neste caso, a razão foi que a carga aumentou o volume livre na membrana, e como o ZIF-7 tinha alta afinidade por 1-butanol, sua presença aumentou o fluxo butanol. Mas acima de 20% em massa, teria causado defeitos na matriz polimérica, abrindo espaço para a água, que é menor que o butanol, passar, diminuindo o fator de separação. O aumento da concentração da alimentação aumentaria o fluxo total, talvez devido ao aumento da força motriz, mas não foi observada mudança no fator de separação. A melhor condição foi para a membrana com 20% em massa de carga, que apresentou

fluxo total e fator de separação de $1689 \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e 66, respectivamente (WANG et al., 2016).

Azimi e colaboradores (2017) testaram uma membrana de matriz mista de PDMS preenchida com nanopartículas de carvão ativado para separação de butanol de soluções aquosas. Eles observaram um aumento no desempenho das membranas com carga, em comparação com o PDMS puro. Sua melhor condição foi um fator de separação de 25,2 e fluxo total de $44,5 \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, a 57°C para uma solução de alimentação de 0,5% em massa de butanol (AZIMI et al., 2017).

Em outro trabalho, Azimi e colaboradores (2018) trabalharam novamente com uma membrana de matriz mista assimétrica de PDMS com nanopartículas de carvão ativado e suporte de Poliacrilonitrila (PAN), com alimentação de solução modelo ABE. Novamente, foi verificado o aumento no desempenho das membranas com carvão em relação ao PDMS sem carga, tanto em fluxo quanto em seletividade. Dentre as concentrações testadas, a membrana com melhor desempenho foi preenchida com 8% em massa de carvão ativado, cujo fluxo em média dobrou em relação ao PDMS sem carga, e foi ligeiramente maior que o PDMS comercial, mas tendo em vista que a espessura da membrana confeccionada no estudo era cerca de 6 vezes maior do que a comercial. A seletividade da membrana também aumentou progressivamente com a adição do carvão ativado para todos os solventes, sendo que o fator de separação foi maior para a acetona, seguida do etanol e por último o butanol. Em sua melhor condição, a membrana apresentou fluxo médio de $80 \text{ g.m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, e fatores de separação médios por volta de 8, 14 e 13, para butanol, acetona e etanol respectivamente (AZIMI et al., 2018).

Mao e colaboradores (2019) desenvolveram cargas de nanotubos de haloisita (HNT, nanotubos minerais, contendo alumina na superfície interna e sílica na superfície externa) combinados com Zif-8, (outro tipo de estrutura metálica orgânica) a fim de produzir uma carga com estruturas tubulares que serviriam como vias para a permeação seletiva do butanol. Essa nova carga, chamada de ZHNT foi então utilizada para produzir membranas de matriz mista de PDMS para a pervaporação de uma solução aquosa de butanol. Foi investigada uma faixa de 0 a 20% em massa de preenchimento, em que a membrana com o melhor desempenho foi a de 15%. A adição do ZHNT melhorou

progressivamente o fluxo e seletividade da membrana até os 15%, sendo observada uma queda considerável na seletividade a partir deste ponto, atribuída à formação vazios não seletivos decorrentes da aglomeração da carga. Outra observação importante foi que a membrana produzida, quando comparada à outra membrana com HNTs apenas exibiu fluxo maior com fator de separação bem menor, evidenciando a ação do Zif-8 como “porteiro” dos HNTs, selecionando as espécies que permeiam pelos tubos. Com uma alimentação contendo 1% em massa de butanol a uma temperatura de 40°C, a membrana com 15% de ZHNTs atingiu um fluxo total de 683 e fator de separação de 61,3, com um aumento de 143% no fluxo e 51% no fator de separação em comparação com a membrana de PDMS sem carga (MAO et al., 2019).

Çalhan e colaboradores (2020), investigaram membranas de matriz mista de PDMS com suporte de Polifenilsulfona (PPSU), e preenchimento de nanopartículas de dois tipos de sílica pirogênica, além de aditivos de polivinilpirrolidona (PVP), comumente utilizados para reduzir a formação de macroporos em polímeros. A adição de carga foi avaliada tanto na camada ativa de PDMS quanto na camada suporte de PPSU. As membranas que apresentaram melhor desempenho foram aquelas com a inclusão de sílica apenas na camada suporte, que apresentou boa adesão e contribuiu para uma maior afinidade da membrana pelo butanol, devido aos grupos metil em sua superfície. Nos testes com soluções aquosas de butanol, a 30°C, para uma faixa de alimentação contendo de 2 a 5% em massa de butanol, os fatores de separação médios encontrados aumentaram de 7,6 para 30,6, e os fluxos de 300 para 536 g.m⁻². h⁻¹ com a incorporação de 3% de sílica na camada de PPSU. Para os testes com a solução sintética ABE contendo em média 3, 1,5 e 0,5% em massa de butanol, acetona e etanol, também a 30°C, o fluxo de butanol aumentou de 9,9 para 141,7 g.m⁻². h⁻¹, com um fator de separação de 4,5 subindo para 44,8, comparando as membranas sem carga e com 3% de sílica na camada de PPSU (ÇALHAN et al., 2020).

Alguns dos trabalhos sobre a separação de butanol de soluções modelo e mostos fermentativos ABE estão listados nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Para soluções aquosas, Wang e colaboradores alcançaram um alto fluxo de 1689 g.m⁻². h⁻¹ com um bom fator de separação de 66, mas a 60°C, o que pode ser proibitivo para cepas microbianas usuais em extração *in situ*, que

operam geralmente de 37 a 40°C. Nesta temperatura, o desempenho da membrana estudada cai consideravelmente. Para mostos fermentados, Shin e colaboradores obtiveram um fluxo significativo de 1634 g.m⁻². h⁻¹, com fator de separação de 22, semelhante a outros trabalhos, podendo obter mais de 100 h de operação contínua, não relatando problemas de incrustação na extensão do teste (WANG et al., 2016; SHIN et al., 2015).

Tabela 3.2 - Dados de pervaporação de trabalhos de separação de butanol a partir de soluções aquosas. Na linha de solução de alimentação, A, B, E e W representam Acetona, Butanol, Etanol e Água, respectivamente.

Referência	LI et al., 2010	LIU et al., 2011	BORISOV et al., 2014	LI et al., 2016	JEE et al. 2016
Material da membrana	PDMS/ PE/PE	PDMS/ carga cerâmica	PTMSP/ PDMSM	PEBA/ HF cerâmica	PDMS/ PVDF-Fe
Espessura da camada de Membrana ativa (µm)	65	Em torno de 10	30	3,5	10
Fluxo total (g.m⁻². h⁻¹)	95	457	120	891	331,84
Fluxo de butanol (g.m⁻². h⁻¹)	Cerca de 20				
Seletividade					
Fator de separação (butanol)	34	26,1		Em torno de 15	42
Solução de alimentação	B/W	B/W	B/W	B/W	B/W
Concentração de alimentação (%massa)	1	1	2	1	3
Temperatura (°C)	37	40	25	25	30
Permeabilidade (butanol)	4.93E-13 (Kgmol.m ⁻¹ Pa ⁻¹ s ⁻¹)				

(Continuação da tabela 3.2)

Referência	WANG et al., 2016	YIN et al., 2017	AZIMI et al., 2017	DUBREUIL et al., 2013	JEE e LEE, 2014
Material da membrana	PDMS/ZIF 7	PDMS - ZIFs	PDMS/AC	PTMSP/PVDF	PVDF/PDMS/PhTMS
Espessura da camada de Membrana ativa (μm)	Cerca de 20	Entre 100-300	310-365	5	Em torno de 10
Fluxo total ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	1689		44,5	270	261,4
Fluxo de butanol ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)					83,93
Seletividade		5,64			
Fator de separação (butanol)	66	Cerca de 70	25,2	27,5	46,82
Solução de alimentação	B/W	B/W	B/W	ABE	ABE
Concentração de alimentação (%massa)	1	2	0,5	1,5	1
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	60	60	57	50	30
Permeabilidade (butanol)		Em torno de 123,000 barrer	$9.49 \times 10^{-7} \text{ g}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$		

Referência	Azimi et al., 2018	Mao et al., 2019	Çalhan et al., 2020
Material da membrana	PDMS/AC	PDMS/ZHNT	PDMS/PPSU/silica pirogênica
Espessura da camada de Membrana ativa (μm)	30,1	12,2	126 (PPSU) 25 (PDMS)
Fluxo total ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Cerca de 80	683	329,3
Fluxo de butanol ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	-	-	141,7
Seletividade	-	-	-
Fator de separação (butanol)	Cerca de 8	61,3	44,8
Solução de alimentação	ABE	B/W	ABE
Concentração de alimentação (%massa)	0,25 A; 0,5 B; 0,08 E	1	1,5 A; 3,0 B; 0,5 E
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	40	40	30
Permeabilidade (butanol)	-	-	-

Tabela 3.3 - Dados de pervaporação para trabalhos de separação de butanol de mostos fermentativos

Referência	LIU et al., 2011b	YEN et al., 2012	LIU et al., 2015	SHIN et al., 2015
Microorganismo	<i>Clostridium acetobutylicum</i> XY16	<i>Clostridium acetobutylicum</i> BCRC 10639	<i>Clostridium acetobutylicum</i> XY16	<i>Clostridium acetobutylicum</i> ATCC824
Material de membrana	Enchimento PDMS/Cerâmica	PEBA/CNT	PDMS/ HF cerâmica	Sds
Membrana ativa espessura da camada (μm)	~10	50	10	2
Fluxos totais ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	670 (média)	147	~1000	1634
Fluxo butanol ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	48,2 (média)		~200	220
Seletividade				1.4
Fator de separação (mas)	20.6 (butanol)	18	22.2	21
Solução de alimentação	Mosto	Mosto	Mosto	Mosto
Concentração de alimentação (%massa)	Inicial ~0,75%ABE		2	-
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	37	37	40	37
Permeabilidade				8.4×10^{12} ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)

4. METODOLOGIA:

4.1. Materiais utilizados

Os reagentes utilizados foram tolueno P. A. (Nuclear, min 98,5%); água destilada; etanol P. A. (Synth min. 99,5%); butanol P. A. (Synth, min. 99,4%); acetona P.A. (Synth, min. 99,5%); carvão ativado granulado (Merck); carvão ativado pulverizado (Merck); carvão ativado alternativo (osso bovino, granulado); n-propanol (Synth, min. 99,5%), kit elastomérico de PDMS (Sylgard 184 Dow Corning).

Os materiais e equipamentos necessários foram frascos plásticos com tampa; bastão de vidro; placas de acrílico/teflon; béqueres; pinça; agitador e barra magnéticos; frascos com tampa (Eppendorf); erlenmeyers; seringas de 5 e 10 mL; balança analítica; módulo de pervaporação; bomba de vácuo, bomba peristáltica; capela; leito fixo de vidro.

4.2. Escolha e caracterização do carvão ativado

Ao longo da pesquisa, 3 carvões ativados foram avaliados: o carvão ativado granulado (GONÇALVES, 2015), um novo carvão comercial (Merck, pulverizado), e uma amostra de carvão alternativa, feita a partir de osso bovino (granulado).

Os carvões utilizados foram caracterizados quanto à área superficial, por fisissorção de nitrogênio (BET, Quantachrome, Nova1000) e quanto à granulometria via difração a laser (Horiba LA-950). A análise de fisissorção foi realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG e a análise de granulometria foi realizada no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) da UFMG.

Na fisissorção de nitrogênio, a amostra foi degaseificada numa câmara de vácuo a 200°C, durante 4 horas. Essa temperatura foi mantida por uma manta térmica que envolvia a célula da amostra, a qual é semelhante a um longo tubo de ensaio com um pequeno bulbo na extremidade onde é alojado o material para análise. Esperou-se o resfriamento até a temperatura ambiente, retirou-se a célula da amostra de dentro da câmara de vácuo e mediu-se a massa. Depois, a amostra foi inserida na câmara de análise e mergulhada num banho de

nitrogênio líquido, em que a temperatura registrada foi mantida em torno de -195°C. Em seguida, o processo foi admitir pequenas quantidades de N₂ em etapas até que se atingisse o equilíbrio. A partir dos dados de volume de adsorvato e das pressões coletadas, foi possível calcular, com a equação de BET (Brunauer, Emmet, Teller), a área superficial do carvão.

Na análise de granulometria por difração à laser, uma pequena quantidade de amostra foi dispersa em água sob agitação. A suspensão foi então inserida no equipamento, em que as partículas de amostra causaram descontinuidades no fluxo de fluido, que foram detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partícula.

4.2.1. ANÁLISE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

4.2.1.1. Ensaio cinético

Os ensaios cinéticos foram realizados para investigar o tempo necessário para que o adsorvente fosse saturado com o adsorvato. Foram utilizadas duas metodologias para os ensaios cinéticos, devido à um imprevisto com o recipiente utilizado. Na primeira metodologia, utilizada para o carvão de osso bovino, foi preparada uma solução aquosa de 1-butanol com concentração de 12 g.L⁻¹. Em um recipiente encamisado, foram colocados 250 mL de solução, juntamente com 2,5 g de carvão de osso bovino. A solução foi então submetida a agitação com barra magnética, à temperatura ambiente (27 °C). Alíquotas de 1 mL foram coletadas para os tempos de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 480, 1440, 2160, 2880 minutos. As amostras foram analisadas por cromatógrafo a gás modelo GC-17A (Shimadzu Europe) do tipo FID (flame ionization detector) segundo a metodologia de trabalho anterior do grupo (GONÇALVES et al., 2019). Avaliou-se o decréscimo da concentração de solvente com o tempo, até concentração constante. Para este carvão, foi realizado inicialmente apenas o ensaio com butanol, visto que este é o composto de maior interesse da operação.

Na segunda metodologia, foram preparadas várias soluções aquosas da mistura para separação. As concentrações das soluções foram de 12 g.L⁻¹, 6 g.L⁻¹ e 2 g.L⁻¹ de butanol, acetona e etanol, respectivamente, o que corresponde às concentrações limite normalmente produzidas pelos microrganismos. Em 6 erlenmeyers de 250 mL foram adicionados 50 mL de solução e 0,5 g de carvão

ativado (Merck). Os erlenmeyers foram transferidos para um agitador com banho a 27 °C, pressão de 1 atm (ambiente) e agitação de 150 rpm por 8 horas. Alíquotas de 1 mL foram coletadas para os tempos de 0, 60, 71, 120, 180, 240 e 420 minutos, sendo cada uma retirada de um dos frascos. As amostras foram analisadas por cromatógrafo a gás modelo GC-17A (Shimadzu Europe) do tipo FID (flame ionization detector) segundo a metodologia de trabalho anterior do grupo. (GONÇALVES et al., 2019). Avaliou-se o decréscimo da concentração de solvente com o tempo, até concentração constante.

4.2.1.2. Ensaio de equilíbrio

Para o ensaio de equilíbrio, foram preparadas soluções aquosas de diferentes concentrações, e foram adicionados 0,5 g de carvão ativado a cada solução dentro de um erlenmeyer. Os solventes foram avaliados separadamente. As concentrações para cada teste estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Concentrações das soluções de acetona, butanol e etanol para os testes de equilíbrio de adsorção.

Solvente	Concentrações (g.L⁻¹)					
Butanol	6	9	12	15	18	-
Acetona	2	4	6	8	10	-
Etanol	1	2	3	4	5	6

Os sistemas foram levados para o agitador com banho a 27 °C, pressão de 1 atm (ambiente) e agitação de 150 rpm, pelo tempo obtido no teste cinético. As concentrações foram analisadas via cromatografia gasosa conforme descrito abaixo. Para o cálculo da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , em g.g⁻¹) foi usada a Equação 8, em que C_0 e C_e (mol.L⁻¹) são as concentrações inicial e de equilíbrio, respectivamente do solvente, V é o volume da solução (mL) em cada Erlenmeyer e m é a massa de adsorvente (g).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (8)$$

Os dados de equilíbrio foram avaliados segundo as isotermas de Freundlich e Langmuir, conforme as Equações 9 e 10. No modelo de Freundlich, a constante k_F está relacionada com a capacidade de adsorção, e a constante n com a intensidade de adsorção. No modelo de Langmuir, k_L representa a razão entre as constantes de equilíbrio e cinética, e q_m (g.g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção (NASCIMENTO et al, 2014).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (10)$$

4.3. Preparo das membranas

4.3.1. TESTES PRELIMINARES DE SUPORTE

Neste trabalho, optou-se por sintetizar membranas de matriz mista com camada superficial de PDMS, visto que é um dos materiais mais eficientes neste tipo de separação via pervaporação (GONÇALVES, 2015). A fim de produzir membranas de matriz mista com camada ativa de PDMS, foram testados neste trabalho alguns materiais para atuarem como o suporte poroso que deve sustentar a fina pele de PDMS.

Os suportes investigados foram:

- Acetato de celulose (CA, membrana comercial Sartorius, poro de $0,45\mu\text{m}$) (LI et al., 2004)
- Polieterimida (PEI, membrana sintetizada)
- Algodão e Poliéster (KIM et al., 2002)

A metodologia de preparo das membranas foi desenvolvida neste trabalho. Os métodos escolhidos para confecção das membranas foram: Evaporação de solvente para o PDMS com CA. O suporte de PEI foi produzido por inversão de fase, e depois, foi feito o espalhamento do PDMS com polimerização in-situ sobre ou sob a camada suporte (PDMS com PEI, algodão e poliéster). Os procedimentos foram descritos a seguir.

4.3.1.1. Acetato de celulose

Foram investigadas algumas metodologias para a membrana com suporte de acetato de celulose. Primeiramente, foram misturados o oligômero e o reticulante do PDMS em um frasco plástico, na proporção de 10 para 1, e foi adicionado tolueno, numa proporção de 10:1:100, ou seja, 1g de oligômero para 0,1 g de reticulante em 10 mL de solvente. A mistura foi agitada por barra magnética durante 30 minutos. Em seguida, a membrana comercial de CA (Sartorius, microfiltração, poro de 0,45 μ m) foi posicionada em uma placa de acrílico previamente adicionada de “camadas” de fita crepe nas bordas para proporcionar uma espessura mínima para remover o excesso de polímero. A solução polimérica foi então vertida sobre a placa e o excesso foi removido com a ajuda de um bastão de vidro. A membrana foi então tratada termicamente a 120°C por 1h e, depois de resfriada, reservada por 24h em temperatura ambiente para finalização do processo de reticulação.

Na segunda proposta, seguiu-se a mesma metodologia apresentada, mas a membrana comercial de acetato de celulose foi imersa em água destilada à temperatura ambiente durante 1 minuto, e levemente seca com papel antes de posicioná-la na placa para verter o polímero. A utilização de água é para tentar evitar a entrada do PDMS no CA, devido à sua hidrofobicidade.

Na terceira proposta, a solução polimérica foi preparada da mesma maneira, mas foi vertida no suporte de maneira diferente. Num recipiente com água, foi posicionado o suporte de acetato de celulose, de forma a flutuar na superfície. Em seguida, a solução polimérica foi vertida cuidadosamente sobre ele. Em seguida, o sistema foi mantido em repouso por 24 h para evaporação do solvente.

4.3.1.2. PEI

Para a membrana de PEI, o polímero sólido foi mergulhado em NMP durante 72h até sua completa dissolução, numa proporção de 10% em massa, para reduzir a chance de formação de membrana densa. Em seguida, a solução polimérica foi vertida em uma placa de vidro já adicionada de camadas de fita

crepe para proporcionar uma espessura mínima. A seguir, o polímero foi espalhado com um bastão de vidro por toda a placa, e imediatamente mergulhado em um banho de água destilada. A membrana então permaneceu no banho durante 20 minutos, sendo inserida em um segundo banho com uma solução 50% em volume de etanol, e após mais 20 minutos, um terceiro banho com uma solução 50% em volume de n-propanol, para evitar o colapso dos poros. Posteriormente, a membrana foi deixada em repouso durante 24 horas para secagem em capela fechada, e posteriormente armazenada em dessecador.

4.3.1.3. Algodão e Poliéster

Foram avaliados também algodão e poliéster para a utilização como suporte poroso para a membrana de matriz mista. Em função dos resultados obtidos para cada um dos suportes, optou-se por descrever o preparo final das membranas utilizadas com o suporte de poliéster, apresentado a seguir. Não foram produzidas MMMs com os outros suportes descritos acima.

4.3.2. PREPARO DA MEMBRANA DE MATRIZ MISTA DE PDMS COM CARVÃO ATIVADO E SUPORTE DE POLIÉSTER.

Primeiramente, pesou-se o polímero (20g) e o reticulante (2g) em um béquer, e também o carvão ativado, no caso de membranas de matriz mista. Em seguida, a mistura foi tampada com plástico filme e colocada sob agitação magnética por 20 minutos, a fim de garantir a homogeneização da solução, e no caso do carvão, a sua dispersão adequada. Para estas membranas, optou-se por preparar a solução polimérica sem a adição de solvente, de forma que a solução resultante se tornou bastante viscosa, mas ainda fluida o suficiente para o espalhamento. Manteve-se a proporção de polímero e reticulante de 10:1, conforme instrução do fabricante. Em seguida, a mistura foi transferida para um banho ultrassônico por mais 20 minutos, ainda tampada, para remoção de bolhas. Posteriormente, o silicone foi espalhado em uma placa de vidro ou

acrílico, já com espessura fixa de cerca de 500 μ m, proporcionada utilizando-se 5 camadas de fita crepe nas extremidades da placa, formando um molde retangular. O espalhamento foi feito vertendo-se o silicone em uma extremidade da placa de um lado ao outro, e varrendo toda a área com um bastão de vidro, preenchendo o “molde” e removendo o excesso. Em seguida, observou-se a possível presença de bolhas remanescentes, que foram eliminadas com uma agulha. Ao final, foi colocada delicadamente sobre o silicone uma tira de algodão ou poliéster, o qual foi lentamente embebido pela mistura polimérica. A placa então foi levada para uma estufa de convecção forçada a 80°C por 1,5 horas, para finalizar o processo de reticulação. A manipulação do silicone desde a mistura até o aquecimento não ultrapassou uma hora, que foi o tempo de trabalho recomendado pelo fabricante para este material. Ao final do período, o silicone foi resfriado à temperatura ambiente, e retirado da placa logo em seguida, para evitar aderência permanente ao vidro.

4.4. Caracterização das membranas

As membranas foram caracterizadas quanto ao inchamento, análise termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as propriedades de transporte da pervaporação – fluxo permeado e seletividade.

4.4.1. TESTE DE INCHAMENTO

As membranas foram cortadas em pedaços quadrados de cerca de 1cm de lado, colocadas sobre um papel toalha e pesadas (m_0). Em tubos cônicos de 3 mL, foram adicionados acetona, butanol e etanol puros a cada uma das membranas. Após os períodos de 24, 48 e 72 horas, as membranas foram retiradas dos tubos, e o excesso de líquido foi removido. As amostras foram então pesadas e recolocadas até a próxima pesagem. Com as massas aferidas (m_f) nesses intervalos, foi possível calcular a porcentagem de inchamento (%) conforme a Equação 11.

$$\%I = \left(\frac{m_f - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad (11)$$

4.4.2. ESPESSURA

A espessura das membranas foi medida num micrômetro digital, “Digimatic Indicator” (Mitutoyo Absolute, modelo ID C125B). O processo consiste em posicionar a membrana num suporte e pressioná-la com a extremidade do aparelho que já indica instantaneamente a espessura em milímetros num visor digital. Foram tomados 10 pontos para cada membrana e considerou-se a média dos valores registrados.

4.4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os testes de TGA (DTG60H – SHIMADZU) foram realizados utilizando porta-amostra de alumina e gás de arraste nitrogênio. Aproximadamente 8 mg de amostra foram aquecidos de 30°C até 800°C, a 10°C/min, sob atmosfera de N₂, a uma vazão de 50 mL/min, conforme descrito na literatura (LI et al., 2008). O teste de DTA foi realizado utilizando cadinho de Alumínio, e seguindo a programação de temperatura e atmosfera utilizados para o TGA.

Para os testes de calorimetria diferencial exploratória (DSC), as amostras foram analisadas em painéis de alumínio herméticamente fechadas e para cada análise foram utilizados cerca de 3 a 4 mg de material para as membranas, e 1,5 mg para o poliéster. A amostra foi submetida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até atingir a temperatura de 350 °C sob fluxo de N₂ de 50 mL/min. Todos os ensaios de análise térmica foram realizados no Departamento de Química da UFMG.

4.4.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Foram obtidos espectros de infravermelho na temperatura ambiente pela técnica de reflectância total atenuada (Attenuated Total Reflectance - ATR) com diamante, em um aparelho Bruker Alpha, com software opus 7.2. Posicionou-se

a amostra na superfície do equipamento onde uma pequena sonda foi pressionada contra a mesma. Aciona-se, então, o equipamento que emite a radiação infravermelha sobre a amostra e registra os espectros lidos entre 500 a 4000 cm^{-1} . (ROCHA, 2006). Os ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

4.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os ensaios de MEV foram realizados no Centro de Microscopia da UFMG, no microscópio (MEV FEG Quanta 200 FEI). A amostra foi previamente mergulhada em nitrogênio líquido para preservar a estrutura da seção transversal da membrana durante o corte da mesma. Para as imagens na transversal, foi necessária também a pintura do material com tinta de carbono para assegurar a rigidez do mesmo, uma vez que na temperatura ambiente a membrana é elástica e não se mantém reta na posição vertical. Em seguida, as amostras foram metalizadas com ouro no metalizador (Bal-Tec, modelo MD20). A amostra foi inserida no equipamento por etapas. Primeiramente, foram inseridas as amostras para visualização superior (imagens de três pontos diferentes de cada amostra, em diferentes ampliações), depois transversal (MARQUES, 2009). A espessura da pele das membranas foi também avaliada utilizando as micrografias e o software image J que auxilia a realização das medidas a partir da barra de escala contida nas imagens.

4.4.6. PROPRIEDADES DE TRANSPORTE – PERVAPORAÇÃO

4.4.6.1. Montagem do sistema de pervaporação

Os testes de pervaporação foram realizados no sistema de pervaporação montado para a realização deste trabalho, nos Laboratórios de Processos de Separação I e II do Departamento de Engenharia Química da UFMG. O projeto do tanque de alimentação e da célula de pervaporação foram desenvolvidos durante o doutorado e implementados concomitantemente à realização da pesquisa. A Figura 4.1 representa o projeto e a fotografia da grade de pervaporação.

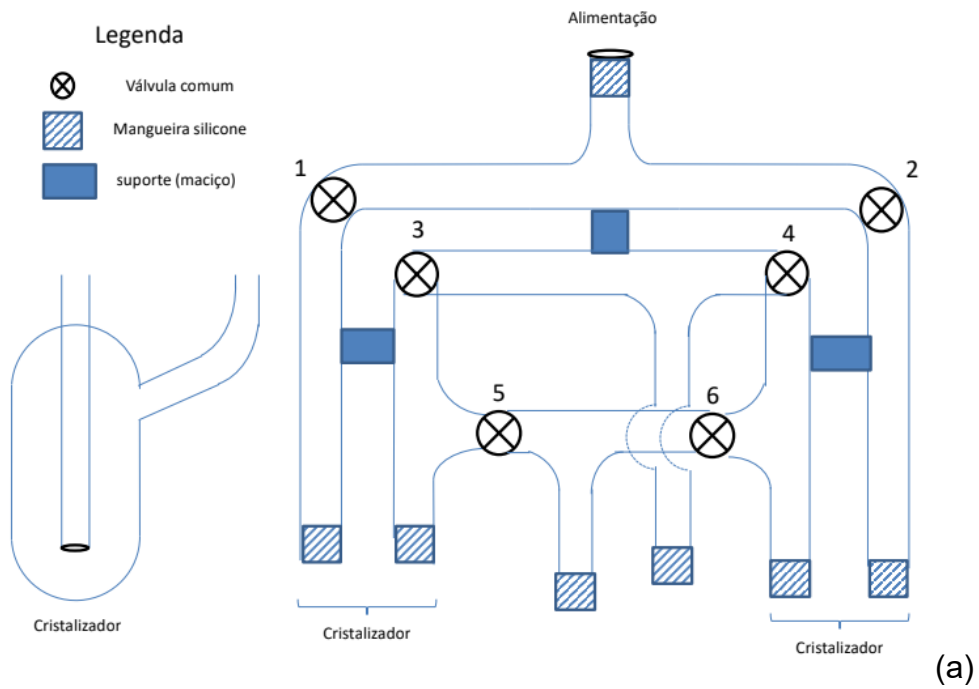


Figura 4.1 - Projeto (a) e fotografia (b) da grade de pervaporação. Fonte: Próprio autor.

A Figura 4.2 apresenta o projeto e a fotografia do tanque de alimentação.

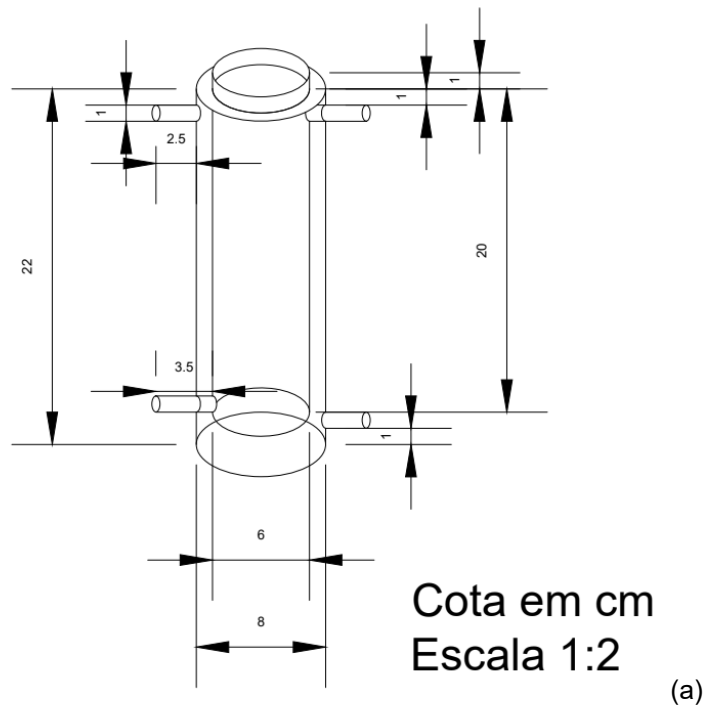


Figura 4.2 – Projeto (a) e fotografia (b) do tanque de alimentação. Fonte: Próprio autor.

A figura 4.3 representa o sistema de pervaporação.

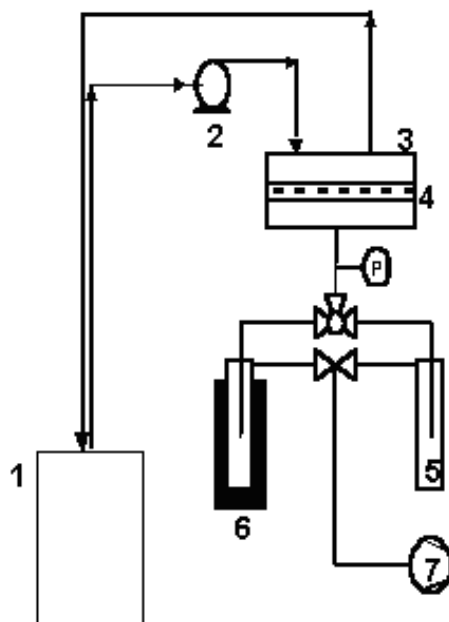


Figura 4.3 - Esquema do sistema de pervaporação. 1-Tanque de alimentação encamisado. 2 - Bomba peristáltica para recirculação. 3 - Célula da membrana. 4 – Membrana. 5 e 6 – Cristalizadores. 7 - Bomba de vácuo. Fonte: Próprio autor.

A solução de alimentação com composição 1-butanol/acetona/etanol/ de 6/3/1 em massa armazenada no tanque de alimentação encamisado (1) foi bombeada por uma bomba peristáltica (2) até o módulo contendo a membrana (3), numa vazão constante de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. As concentrações utilizadas foram de 1% em massa de orgânicos, mantendo a proporção de 6:3:1 para o 1-butanol, acetona e etanol, respectivamente. O tanque de alimentação encamisado com capacidade de 500 mL foi conectado a um banho com controle de temperatura, a fim de manter este parâmetro constante a 37°C durante os ensaios. O permeado foi condensado em um tubo cristalizador (5 e 6) mantido a baixíssima temperatura por um banho de nitrogênio líquido, a $-195,6^\circ\text{C}$, sendo analisado posteriormente para determinação do fluxo, fator de enriquecimento e de separação, apresentados nas Equações 4 a 6. O concentrado retornou ao tanque de alimentação e foi recirculado. Os testes foram feitos em duplicata, com duração de 4h, precedidos por 30 minutos para que o sistema fosse estabilizado.

4.4.7. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

O objetivo do teste cromatográfico foi quantificar a composição do permeado e da alimentação dos testes de pervaporação, a fim de verificar a

seletividade das membranas utilizadas. A análise foi realizada em um cromatógrafo CG-17A, Shimadzu. Em cada teste, uma alíquota de 1 μL da amostra foi inserida no equipamento, através da coluna Carbowax 20 M, com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm, com espessura do filme de 25 μm de poli(etilenoglicol). Foi utilizado um detector do tipo ionização de chama (FID), e nitrogênio como gás de arraste. As amostras foram injetadas em triplicata. A amostra foi injetada na coluna inicialmente a 35°C, sendo a temperatura mantida por 7 minutos. Em seguida, a coluna foi aquecida na taxa de 5°C/min até os 60°C, mantidos por mais 5 minutos. Finalmente, a coluna foi aquecida a 10°C/min até 90°C, totalizando 20 minutos por corrida. Os demais parâmetros da análise estão apresentados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 - Parâmetros da análise cromatográfica.

Parâmetro	Valor
Temperatura do injetor (°C)	220
Temperatura do detector (°C)	260
Pressão de operação (KPa)	14
Vazão da coluna (mL/min)	0,31
Velocidade Linear (cm/s)	9,70
Vazão total (mL/min)	31

Para a curva de calibração, foram preparados padrões de soluções de 1-butanol, acetona e etanol de diferentes concentrações (4 a 16 g.L^{-1} para o butanol, 2 a 10 g.L^{-1} para o etanol e 0,5 a 3 g.L^{-1} para o etanol) cada, para adequação à sensibilidade do equipamento. Esses valores foram transformados em % de massa, para comparação com os resultados da pervaporação, na qual é possível medir apenas a massa de permeado com precisão. O teor de água foi calculado pelo balanço de massa. Os testes cromatográficos foram realizados no Departamento de Engenharia Química da UFMG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do carvão ativado

5.1.1. TESTES PRELIMINARES

O primeiro carvão avaliado para ser utilizado como carga para as membranas foi o carvão utilizado em trabalho anterior, da marca Merck, previamente moído. Este carvão apresentou área superficial de $855 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ que é um valor significativo, e dentro da faixa esperada para carvões ativados (KOPAC e TOPRAK, 2007; MESQUITA, 2016). A análise granulométrica forneceu um tamanho de partícula médio de $23,4 \mu\text{m}$ (GONÇALVES, 2019). Não foi possível conseguir um bom ajuste para as curvas de Langmuir e Freundlich inicialmente propostas, então optou-se por deixar uma análise mais aprofundada para trabalhos futuros. O melhor ajuste observado foi para a isoterma de Freundlich, com R^2 de 0,90. Os dados de caracterização pela fisissorção de nitrogênio também revelaram uma curva característica de sólidos microporosos com poros rasos. Uma breve discussão dos dados obtidos pode ser encontrada no Anexo 2.

O segundo carvão investigado foi um carvão ativado feito a partir de osso bovino. O carvão foi inicialmente cominuído utilizando-se um moinho de panelas, e o teste de granulometria mostrou um tamanho de partícula de $37,6 \mu\text{m}$ de diâmetro médio. O primeiro teste a ser feito foi o cinético, para revelar o tempo necessário para se completar o processo de adsorção. Como se tratava de um carvão de fontes alternativas, optou-se por realizar o teste com duração estendida, sendo que as amostras foram coletadas nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 480, 1440, 2160, 2880 minutos. Os dados do teste cinético estão apresentados na Figura 5.1.

O primeiro fator que foi possível notar foi a baixa capacidade de adsorção apresentada. Esta primeira observação é um indício da baixa afinidade deste carvão com o butanol. Além disso, para a solução utilizada, cuja concentração era de $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, os pontos variaram muito pouco ao longo do tempo. Ao assumir que todas as medidas seriam iguais, a média de todos os pontos para a concentração obtida foi de $10,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, com um desvio percentual de 7,15%, dentro do admitido para a análise cromatográfica nas condições do teste, realizado a 27°C e pH de aproximadamente 5,5. Entretanto, Becerra-Pérez et al. (2021) obteve bons resultados testando carvão bovino na adsorção de álcoois,

inclusive butanol, num sistema com pH 6 e temperatura de 20°C, mostrando que este tipo de carvão apresenta um bom potencial nas condições adequadas. Com base nessas observações, outras condições de operação para o carvão bovino poderão ser investigadas em trabalhos posteriores (BECERRA-PÉREZ et al., 2021).

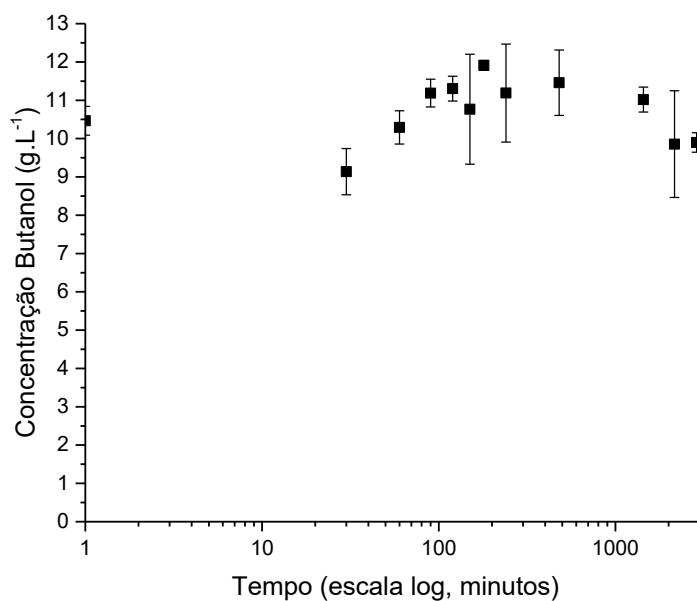


Figura 5.1: Teste cinético de adsorção do carvão de osso bovino para o butanol. O teste foi realizado em 50 mL de solução e 0,5 g de carvão ativado, a 27°C e 150 rpm de agitação.

Por fim, foi avaliado o carvão ativado comercial (Merck, pulverizado). O fabricante apresenta dados de granulometria de que mais de 90% do produto apresenta diâmetro médio de partícula inferior a 100 µm. a análise revelou que o carvão ativado utilizado possui área superficial de 735 m².g⁻¹, valor relativamente alto segundo KOPAC e TOPRAK (2007). O gráfico produzido pelo *software* pode ser encontrado no Anexo 3. Os dados dos carvões estão representados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Dados dos carvões ativados.

Carvão ativado	Cominuição	Granulometria (diâmetro médio, µm)	Área superficial (BET, m ² .g ⁻¹)
Merck, granulado	Sim	23,4 µm	855
Carvão de osso bovino	Sim	37,6 µm	-
Merck, Pulverizado	Não	90% < 100 µm (dados do fabricante)	735

A partir deste ponto, serão apresentados apenas os testes para este carvão comercial, que foi o escolhido para aplicação nas membranas de matriz mista, dada a maior capacidade adsorptiva do butanol (0,48 gramas de butanol por grama de CA, em relação ao carvão bovino, com apenas 0,13 g.g⁻¹, para o ponto com maior adsorção registrada).

5.1.2. ANÁLISE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Os resultados obtidos para os testes cinéticos estão apresentados na Figura 5.2. Cada solvente foi analisado separadamente, e os resultados compilados num único gráfico. Observou-se uma redução acentuada da concentração de butanol nos 60 minutos iniciais, indicando uma cinética de adsorção rápida para o carvão ativado utilizado. No restante do tempo, a concentração se manteve na mesma faixa, com pequenas oscilações, apontando que o equilíbrio foi alcançado. Normalmente, para este tipo de teste observa-se uma diminuição gradual da concentração de solvente, até que a mesma fica constante, mas logo do segundo ponto em diante já se observa uma variação quase nula, indicando que o equilíbrio foi atingido dentro do tempo de 60 minutos entre os pontos. O mesmo ocorreu para a acetona e o etanol, com a queda de concentração logo no início do teste, seguida de pequenas oscilações. No caso do etanol, a queda observada é menor, o que pode ser explicado devido à menor concentração de solvente na solução ou, ainda, à menor tendência do etanol em ser adsorvido.

Com base neste tempo, foram realizados os ensaios de equilíbrio. O ajuste da isoterma de Freundlich aos dados do teste de equilíbrio dos solventes foi apresentado nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5.

A isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais do butanol e da acetona, apresentando um R² de 0,98 e 0,97, respectivamente. Este modelo indica adsorção rápida e reversível, com interações fracas entre adsorvente e adsorvato. Esse tipo de adsorção é adequado para o processo, pois uma adsorção muito forte impediria o 1-butanol de ser desorvido do carvão presente na membrana, prejudicando a eficiência do processo de separação.

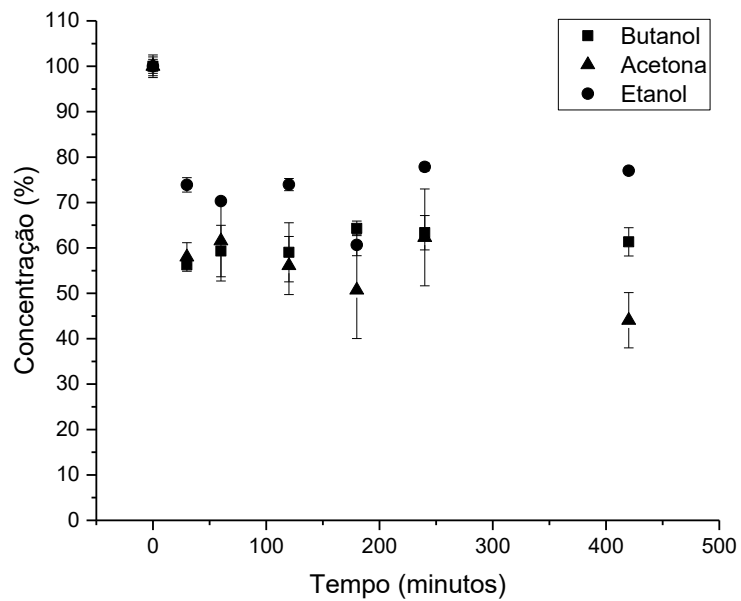


Figura 5.2 - Teste cinético para soluções aquosas de butanol, acetona e etanol separadamente com carvão ativado. Volume utilizado de 50 mL para 0,5 g de carvão ativado, a 27°C e 150 rpm. Concentração inicial de 12, 9 e 2 g.L⁻¹, de butanol, acetona e etanol, respectivamente.

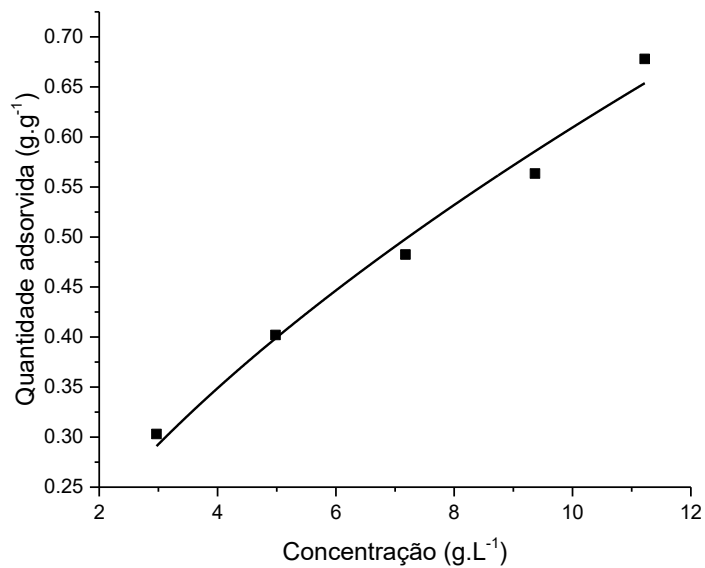


Figura 5.3 - Ajuste da isoterma de Freundlich para a adsorção do butanol em carvão ativado comercial (Merck) à temperatura de 27 °C.

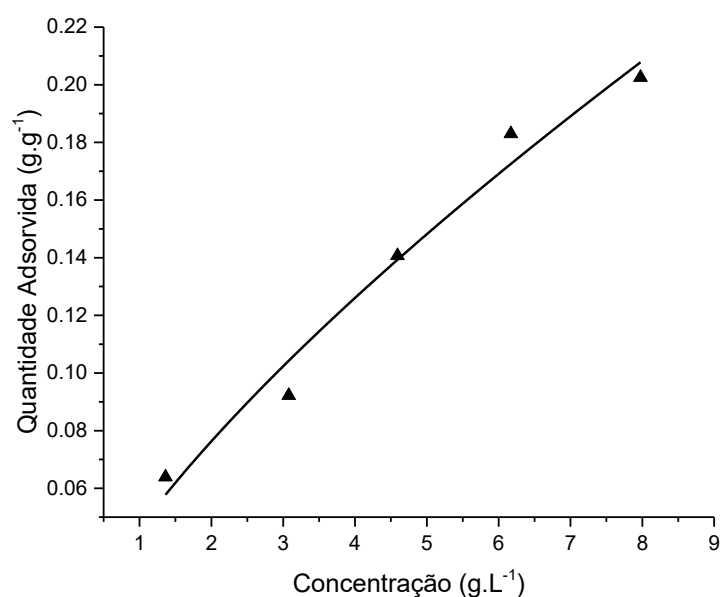


Figura 5.4 - Ajuste da isoterma de Freundlich para a adsorção da acetona em carvão ativado comercial (Merck) a temperatura de 27 °C.

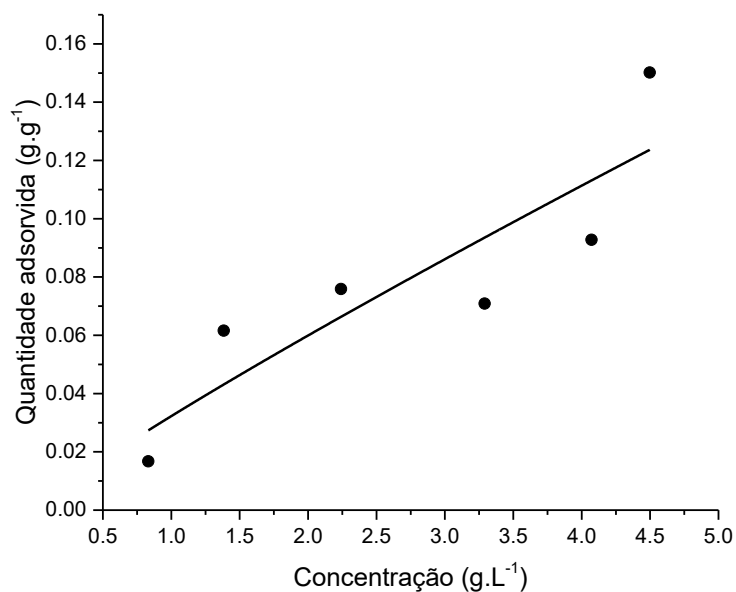


Figura 5.5 - Ajuste da isoterma de Freundlich para a adsorção do etanol em carvão ativado comercial (Merck) à temperatura de 27 °C.

Quanto ao ensaio de equilíbrio para o etanol, as isotermas de Langmuir e Freundlich não resultaram em bons ajustes para os dados experimentais, não sendo possível interpretar os dados com isotermas mais comuns. Para efeito de comparação, os dados do modelo ajustado, inclusive para o etanol, são apresentados na Tabela 5.2:

Tabela 5.2 - Parâmetros da equação de Freundlich ajustados para os testes de equilíbrio para cada solvente separadamente, a 27°C.

Solvente	k	n	R²
Butanol	0,15	1,64	0,98
Acetona	0,05	1,38	0,97
Etanol	0,03	1,11	0,71

Abdehagh e colaboradores (2013) estudaram o comportamento de alguns adsorventes frente aos componentes da fermentação ABE, incluindo butanol, acetona, etanol. Dentre outros adsorventes eles avaliaram dois tipos de carvão ativado, F400 (Calgon, diâmetro médio de 0,55-0,75 mm e área superficial de 1090 m².g⁻¹) e F600 (Calgon, diâmetro médio de 1 mm e área superficial de 710 m².g⁻¹) sendo que o primeiro foi escolhido para realizar os experimentos com os diferentes solventes devido ao seu melhor desempenho nos testes preliminares.

Neste estudo, eles investigaram a adsorção de etanol e acetona em soluções aquosas binárias e soluções ternárias de cada um deles com o butanol. Eles relataram que a acetona só interfere reduzindo a capacidade de adsorção do butanol quando este está em baixa concentração. Este é um dado importante para o processo, visto que ao deixar baixar a concentração de butanol no meio, a acetona torna-se um potencial problema para a separação. No estudo mencionado, os testes foram feitos para 5 g.L⁻¹ de acetona, variando as concentrações de butanol, e a interferência foi observada para concentrações abaixo e próximas das 5 g.L⁻¹ de butanol. O etanol, por outro lado, não interferiu ao longo de toda a faixa de concentração avaliada, apontando uma baixa afinidade do mesmo pelo carvão ativado, conforme os resultados obtidos neste trabalho.

5.2. Preparo das membranas

5.2.1. TESTES PRELIMINARES DE SUPORTE

5.2.1.1. Acetato de celulose

O acetato de celulose foi investigado com base em referência da literatura (LI et al., 2004) e também devido à disponibilidade no laboratório. A Figura 5.6 mostra as membranas preparadas com acetato de celulose.

As primeiras metodologias demonstraram que houve intrusão da solução de PDMS no acetato de celulose, visível nas partes escuras da membrana, e também possível notar pelo material viscoso do outro lado da placa ao remover a membrana já pronta. Mesmo com a etapa de imersão em água, o PDMS ainda assim penetrou no acetato, impossibilitando a formação de filme no suporte. Além disso, houve formação de bolhas durante o tratamento térmico, que foi outro motivo agravante na metodologia proposta.

Com a última metodologia, em que a membrana foi posicionada sobre a superfície da água antes da adição do polímero, foi possível produzir um filme aparentemente satisfatório, em que se podia ver a camada brilhante de PDMS apenas em um dos lados do suporte de acetato. No entanto, a instabilidade do suporte ao boiar no recipiente com água, e devido às demandas de um filme maior para se adequar à célula de pervaporação, essa metodologia foi evitada na pesquisa.

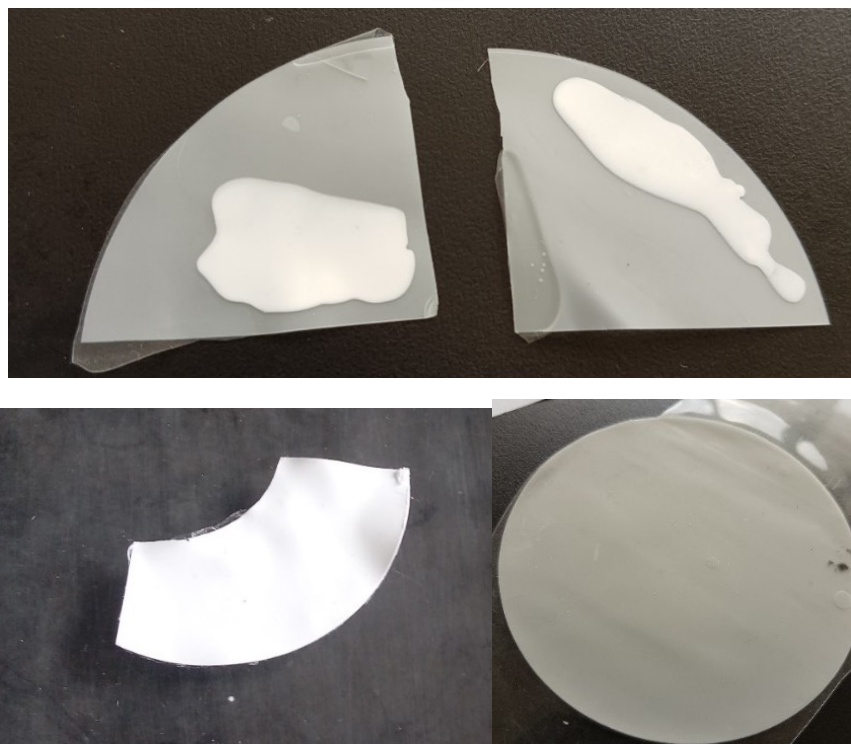


Figura 5.6 - Membranas de PDMS em suporte de acetato de celulose.

5.2.1.2. PEI

A PEI foi investigada como material de suporte devido à sua disponibilidade no laboratório e capacidade de produzir membranas porosas, como teste preliminar. A Figura 5.7 mostra as membranas preparadas com PEI.

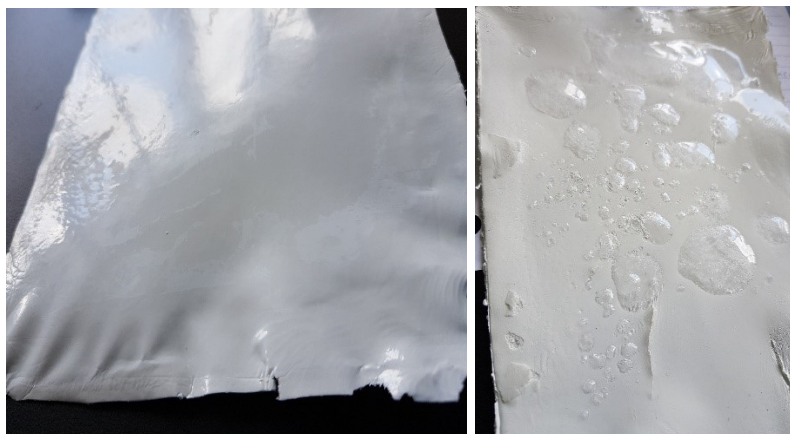


Figura 5.7 - Membranas de PDMS em suporte de PEI.

As membranas com PEI apresentaram diversos problemas para aplicação como suporte para o PDMS. Primeiramente, elas exibiam uma superfície enrugada após a secagem, dificultando espalhamento homogêneo do PDMS e qualquer excesso de força resultava em rompimento da membrana, que estava quebradiça. O excesso de solução de PDMS após o espalhamento também ficava aderido nas bordas da placa, dificultando a remoção da membrana finalizada, devido à sua fragilidade, o que foi um agravante. Por fim, notou-se intrusão do PDMS no suporte poroso, verificado pela presença de material viscoso na placa após remoção da membrana. Foi feita uma tentativa de guardar a membrana úmida devido ao enrugamento e para evitar a intrusão do PDMS, mas além de não impedir de maneira eficiente a intrusão, houve a formação de bolhas grandes durante a etapa de secagem, e foi decidido não utilizar este material.

5.2.1.3. Poliéster

A escolha deste suporte foi devido a referência da literatura (Kim et al., 2002). Foram avaliados dois materiais para uso como suporte poroso para a

membrana: o poliéster e o algodão. A Figura 5.8 mostra algumas das primeiras membranas preparadas.



Figura 5.8 - Membranas iniciais de PDMS com suporte de algodão (direita) e poliéster (esquerda).

Foram encontrados alguns problemas com os materiais no desenvolvimento da metodologia. Primeiro, os amassados faziam com que a membrana apresentasse irregularidades na superfície, uma vez que a solução polimérica tendia a se aglomerar nos sulcos e partes fundas. Isso fez com que fosse necessário desamassar os materiais logo antes do preparo com o auxílio de um ferro. Outra questão foi a etapa de reticulação, que segundo o fabricante, poderia ser concluída em apenas uma hora a 100°C, mas ao utilizar esta temperatura, notou-se a presença de grandes bolhas na superfície, motivo pelo qual a temperatura foi ajustada para 80°C por 90 minutos. Foi feita uma tentativa de embeber os materiais em água destilada para minimizar o efeito de intrusão do PDMS, mas houve um aumento significativo das bolhas na superfície, e esta etapa foi descartada. Por fim, o algodão escolhido era mais fino e mais suscetível à intrusão do que o poliéster, além de ser muito mais facilmente amassado. Por esses motivos, optou-se por produzir as membranas finais utilizando o poliéster.

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA DE MATRIZ MISTA DE PDMS COM CARVÃO ATIVADO E SUPORTE DE POLIÉSTER

Fotografias das membranas produzidas foram apresentadas na Figura 5.9.

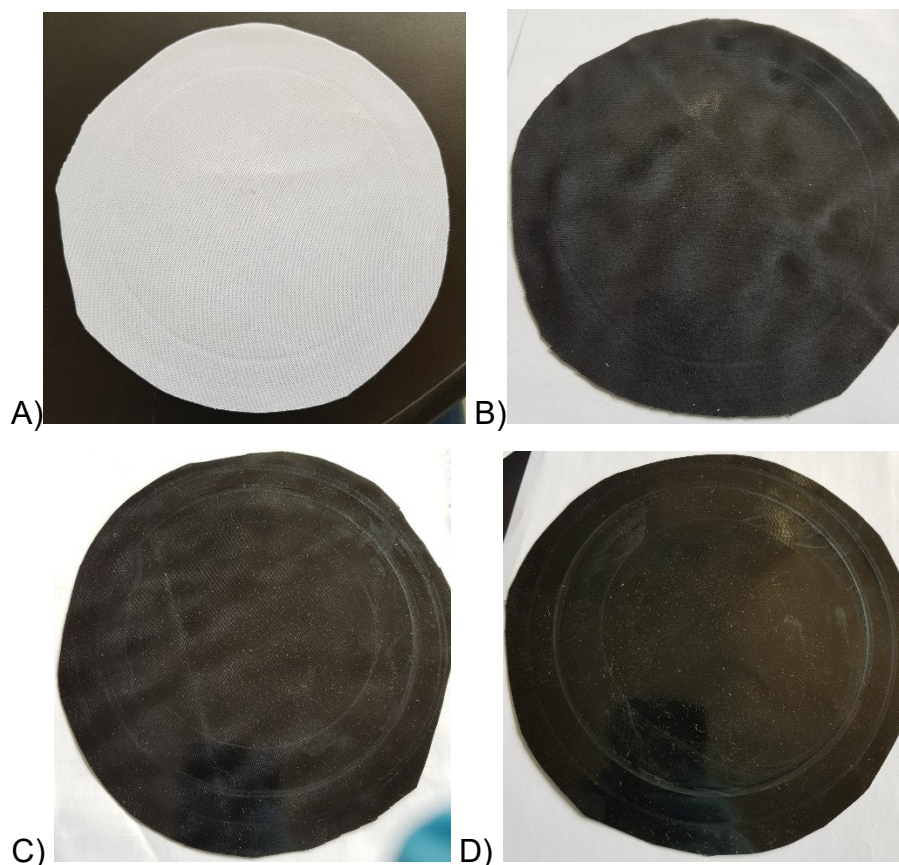


Figura 5.9 - Membranas de matriz mista de PDMS com e sem carvão ativado sobre suporte de poliéster. As imagens a, b, c e d apresentam as membranas com 0, 1, 2 e 3% de carvão ativado, respectivamente.

As membranas de matriz mista de PDMS com e sem carvão ativado não apresentaram defeitos aparentes. O lado com a camada de PDMS possui aspecto liso. Do lado oposto da membrana, foi possível notar um aspecto brilhante, indicando a intrusão do polímero através do suporte, em uma certa extensão. Em geral, as membranas mostraram-se visualmente homogêneas.

5.2.3. TESTE DE INCHAMENTO

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.10. O tempo total delimitado para o experimento foi de 72 horas, devido às mínimas alterações de massa (terceira casa decimal) após esse intervalo. Houve maior inchamento da membrana quando imersa em acetona, seguida pelo 1-butanol e pelo etanol, independente da porcentagem de carga adicionada e com respectivos desvios médios de 0,02%, de 0,02% e de 0%.

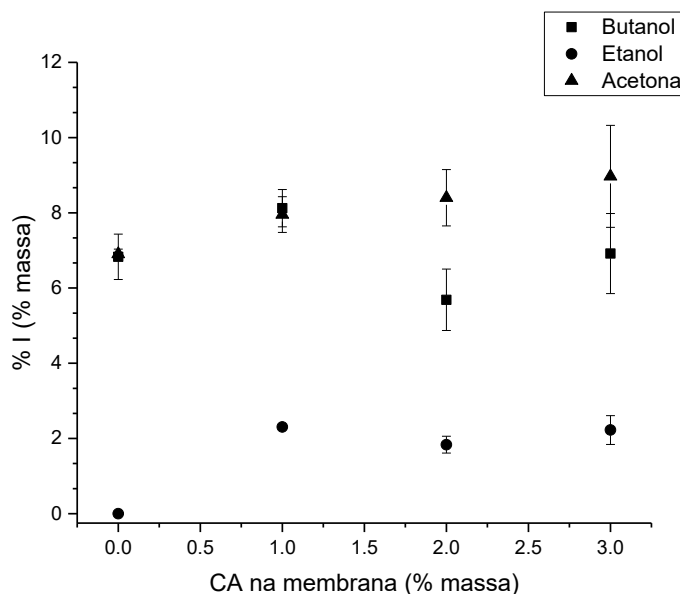


Figura 5.10 - Curvas de I(%) da membrana imersa em acetona, butanol e etanol a temperatura de 25°C. A massa de membrana utilizada em cada teste foi em torno de 0,05 g.

Os dados aferidos estão apresentados na Tabela 5.3, bem como outros parâmetros dos solventes.

Tabela 5.3 - Resultados do teste de inchamento das membranas e outros parâmetros dos solventes.

Solvente	Parâmetro de distância Δ (solvente-PDMS, Mpa ^{1/2}) ^a	Polaridade Relativa ^b	CA (%m)	Aumento de massa (%) ^c		
				24h	48h	72h
Acetona	10,8	0,355	0	6,7	7,0	6,9
			1	8,1	7,8	8,0
			2	7,6	8,2	8,4
			3	8,4	8,4	9,0
Butanol	13,0	0,586	0	6,1	6,8	7,0
			1	7,3	7,8	8,1
			2	5,4	5,3	5,6
			3	5,8	6,6	6,9
Etanol	17,7	0,654	0	0,7	0	0
			1	1,3	1,8	2,3
			2	1,5	1,7	1,8
			3	1,1	2,2	2,2

Fonte: ^a (REICHARDT, 2003); ^b (ROZICKA et al., 2014); ^c (Próprio autor).

Para a acetona, percebe-se que, apesar da diferença de carga, as significativas absorções de acetona pelas membranas ocorreram nas 24 horas iniciais do experimento, sendo que o maior inchamento foi apresentado pela membrana composta com 3% de carvão ativado. Portanto, na presença de 0%

e de 1% de carga, há inchamento máximo em aproximadamente 24 horas pela maior difusão da acetona pela membrana, possivelmente, devido ao caminho a ser percorrido ser menos tortuoso. A interação da membrana com 2% e 3% de carvão ativado deixa o caminho mais tortuoso provavelmente, sendo necessárias as 72 horas para o limite de inchamento, e o maior aumento percentual de massa ocorreu com 3% de carga, provavelmente em vista da capacidade de adsorção do carvão ativado que está mais presente nessa membrana que nas de menor porcentagem de carga.

Para o 1-butanol, percebe-se que, apesar da diferença de carga, as significativas absorções de butanol pelas membranas ocorreram nas 24 horas iniciais do experimento, das quais a membrana composta por 1% de carga apresentou maior inchamento, seguida pela 0%, 2% e 3% de carga, sucessivamente. O significativo inchamento da membrana com 1% de carvão ativado em relação à sem carga, possivelmente advém da capacidade de adsorção de carvão ativado. No entanto, apesar da quantidade de carga ser maior nas membranas com 2% e 3% de carvão ativado, observou-se um menor inchamento para elas. É possível que as estruturas mais preenchidas com carga tenham resultado na redução do volume livre entre as cadeias poliméricas, ocasionando a redução da absorção observada.

Em relação ao etanol, percebe-se que a membrana sem carga apresentou comportamento divergente das demais membranas compostas por diferentes porcentagens de carga, que apresentaram significativa absorção de etanol nas 24 horas iniciais do experimento, das quais o maior inchamento caracterizou a membrana composta por 1% de carvão ativado. Apesar da quantidade de carga ser maior nas membranas compostas por 2% e 3% de carvão ativado, observou-se menor inchamento em comparação com a 1% de carga, demonstrando, possivelmente, que a capacidade de adsorção do carvão ativado não foi o fator predominante nas interações.

Os resultados demonstraram a potencialidade das membranas de matriz mista de PDMS contendo carvão ativado nas interações com acetona, butanol e etanol puros. Os testes de inchamento mostraram que a membrana composta por 3% de carga foi mais eficiente na imersão em acetona e as compostas por 1% de carga foram mais eficientes quando imersas em 1-butanol e em etanol,

possivelmente devido à diferença de polaridade e tamanho das espécies, o que afetou a afinidade de sorção e também a difusão para o interior da membrana.

Observa-se também que a tendência observada para o inchamento tem relação direta com a polaridade das espécies, sendo que o maior inchamento foi observado para a acetona, a espécie menos polar, que teria maior afinidade pelo PDMS e pelo carvão, embora, como discutido acima, este não seja o único fator envolvido.

Da mesma forma, é possível comparar os parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes em PDMS, apresentados por Rozicka e colaboradores (2014). Segundo eles, o parâmetro de solubilidade δ se refere à densidade da energia coesiva, podendo ser dividida em três tipos de interação: δ_p para interações polares, δ_h para interações de ligação de hidrogênio e δ_d para interações dispersivas. Estes componentes podem ser utilizados para calcular o parâmetro de distância Δ (Equação 12) que indica a afinidade entre duas substâncias, de forma que, quanto menor seu valor, maior a afinidade entre as substâncias.

$$\Delta = [(\delta_{d,i} - \delta_{d,j})^2 - (\delta_{p,i} - \delta_{p,j})^2 + (\delta_{h,i} - \delta_{h,j})^2]^{0,5} \quad (12)$$

Os índices i e j na equação, se referem às duas substâncias relacionadas.

A acetona, com a tendência aos maiores valores de inchamento, também apresenta o menor valor do parâmetro de distância Δ , enquanto o etanol apresenta o maior valor, corroborando os resultados obtidos neste trabalho.

5.2.4. ESPESSURA

Os resultados das espessuras das membranas estão registrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Resultados de espessura das membranas

% de carga	Espessura (mm)	Desvio (%)
0	0,380	1,8
1	0,458	2,6
2	0,444	2,8
3	0,453	3,8

Em primeira análise, as membranas apresentaram desvios inferiores a 4% nos diferentes pontos medidos em relação à espessura, indicando que o método de produção apresenta boa reprodutibilidade. Foi possível notar que a membrana sem adição de carvão ativado apresentou uma espessura menor do que as demais, indicando talvez uma mudança na estrutura. Observa-se, também um aumento do desvio percentual com a inserção de carvão nas membranas.

5.2.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os testes de TGA foram realizados com as membranas assimétricas de PDMS com teores de 0 a 3% de carvão. Os resultados da TGA estão representados na Figura 5.11. Também foi realizado o ensaio de DSC, apresentado na Figura 5.12. As temperaturas dos picos obtidos nas análises estão apresentadas na tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Temperaturas obtidas nos ensaios termogravimétricos

Membrana (% de carga)	Picos DTG (°C)	Picos DTA (°C)	Picos DSC (°C)
0	436,97	258,04	255,57
1	446,03	260,26	256,72
2	445,99	257,90	256,33
3	448,06	258,44	230,77

O PDMS apresenta uma degradação térmica que geralmente inicia em torno de 350-400°C relativa aos grupos -CH₃ presentes como ramificações das cadeias principais contendo Si e O. Em seguida, ocorre a degradação da cadeia principal que pode partir de 405°C, para PDMS com terminações vinílicas até os 550°C para terminações de grupos metil-silil. Alguns fatores, como terminações em grupos silanóis podem ocasionar a queda de até 50°C nessas temperaturas de degradação. (JOVANOVIĆ et al., 1998).

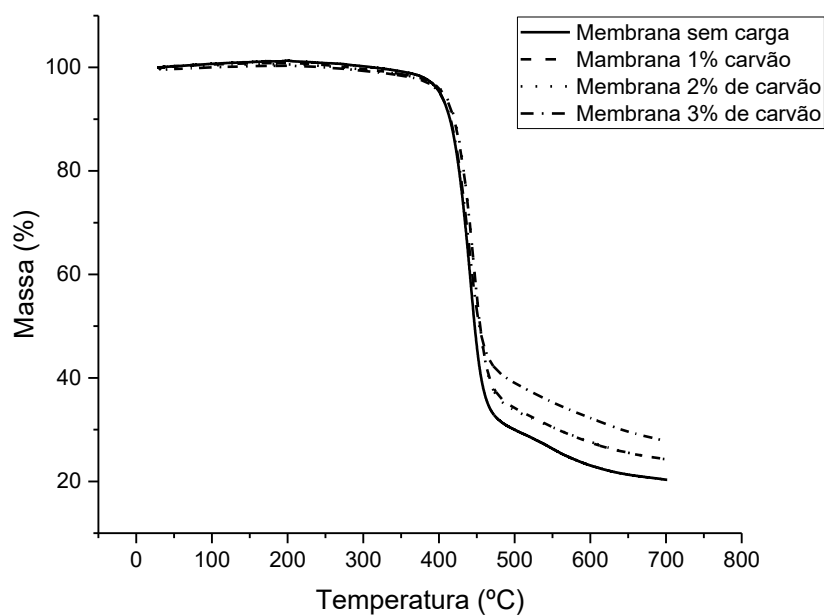


Figura 5.11 - Termogramas obtidos para as membranas de PDMS assimétrica e carga de 0 a 3% de carvão ativado. Ensaio realizado em atmosfera de N₂, com vazão de 50 mL/min e aquecimento a 10°C/min.

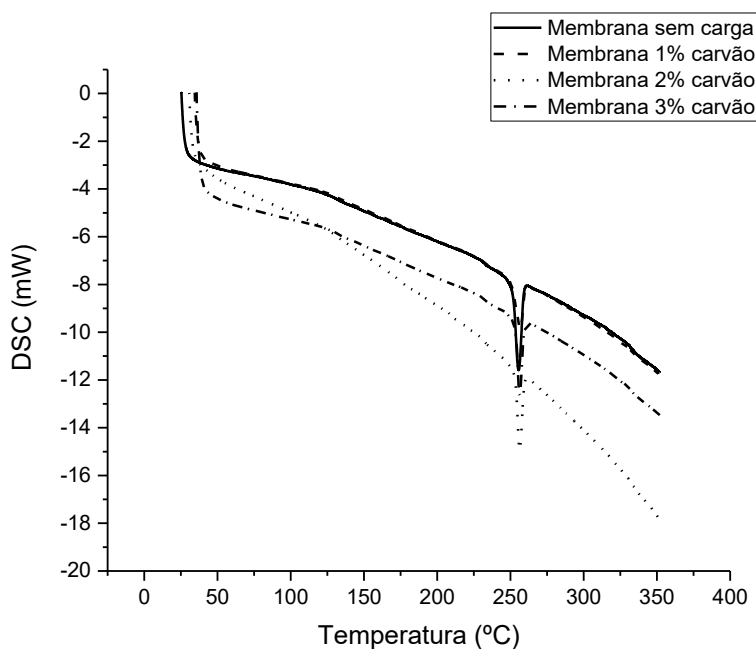


Figura 5.12 - Análises de DSC obtidas para as membranas de PDMS assimétrica e carga de 0 a 3% de carvão ativado. Dados do segundo aquecimento. Ensaio realizado em atmosfera de N₂, com vazão de 50 mL/min.

Nas curvas obtidas observa-se apenas uma queda significativa de massa que se inicia em torno de 400°C, ficando constante em 450°C, corroborando as

informações apontadas na literatura (JOVANOVIC et al., 1998). As membranas com mais carvão apresentam uma perda menor de massa nesta etapa, o que pode apontar um aumento na resistência térmica com a adição da carga. A análise de DSC e a análise térmica diferencial (DTA) apontam um pico em torno de 256 °C para todas as membranas, provavelmente atribuída à fusão do poliéster (NEJMAN et al., 2015). Os picos da DTA podem ser vistos na Figura 5.13, como exemplo da membrana sem carga. A perda de massa então permanece constante após os 450°C, relativa à quebra das ligações da cadeia principal. A curva de TGA do suporte apresenta uma degradação constante, que se inicia cerca de 10°C antes das apresentadas pelas membranas, não sendo possível distinguir a degradação do material da do PDMS.

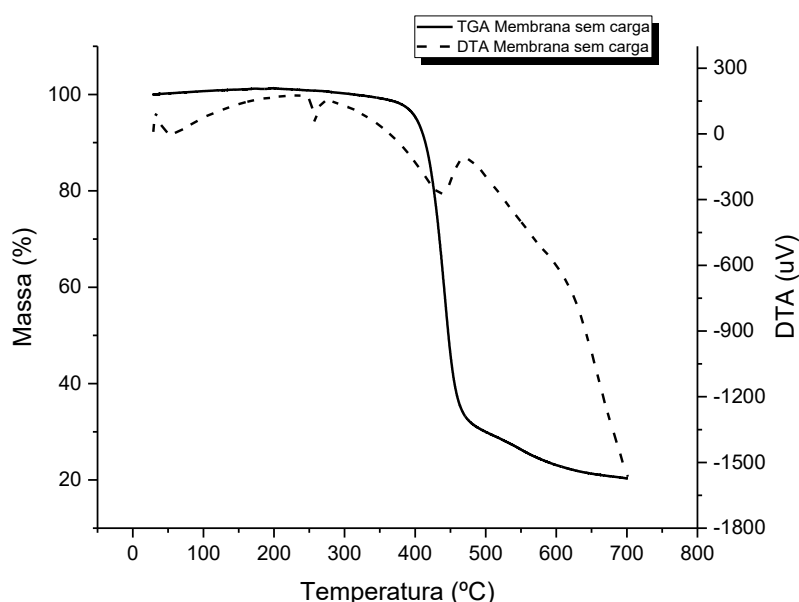


Figura 5.13 - Análise de TGA e DTA obtida para a membrana de PDMS composta sem carga.

5.2.6. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise de FTIR da membrana assimétrica de PDMS está representado na Figura 5.14.

Nas amostras analisadas, não foram observados picos na região de 3300 cm^{-1} , região típica de estiramento simétrico de hidroxilas do PDMS não reticulado, indicando a boa reticulação do PDMS. As bandas presentes na região de 2900 a 2965 cm^{-1} são características de estiramento simétrico e assimétrico de ligações C—H de carbono alifático. Foram observadas bandas a 1411 e 1256

cm^{-1} , usualmente associadas a deformações assimétricas e simétricas de ligações C—H, típicas de grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$. Uma banda dupla ou duas bandas parcialmente sobrepostas foram observadas a 1009 e 1075 cm^{-1} , características de estiramento das ligações Si—O—Si da cadeia principal do PDMS. As bandas a 863 , 787 e 688 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento da ligação Si—CH₃. Espectros similares foram encontrados na literatura para o PDMS em diferentes áreas de aplicação (STAFIE et al., 2005; FERREIRA et al., 2013)

Considerando as amostras sem carga e com diferentes teores de CA, foram observadas bandas de absorção nas mesmas regiões apontadas, indicando que não houve variação significativa dos espectros com a adição do carvão, como se pode ver na Figura 5.14.

Este resultado mostra que o carvão ativado utilizado, adquirido comercialmente, não apresentou resíduos de celulose e/ou lignina em sua composição. Resultado semelhante foi observado na literatura (ROCHA, 2006). Outro aspecto a ser destacado é o envolvimento do carvão ativado pelo PDMS que, embora disperso, não apresentou partículas na superfície de amostra analisada, resultando num espectro idêntico ao PDMS sem carga. A figura 5.14 apresenta os espectros das membranas assimétricas de PDMS juntamente com o espectro do poliéster utilizado como suporte da membrana. Como pode-se observar, os picos presentes no suporte não aparecem de maneira representativa nos espectros das membranas, provavelmente pelo mesmo motivo do carvão ativado.

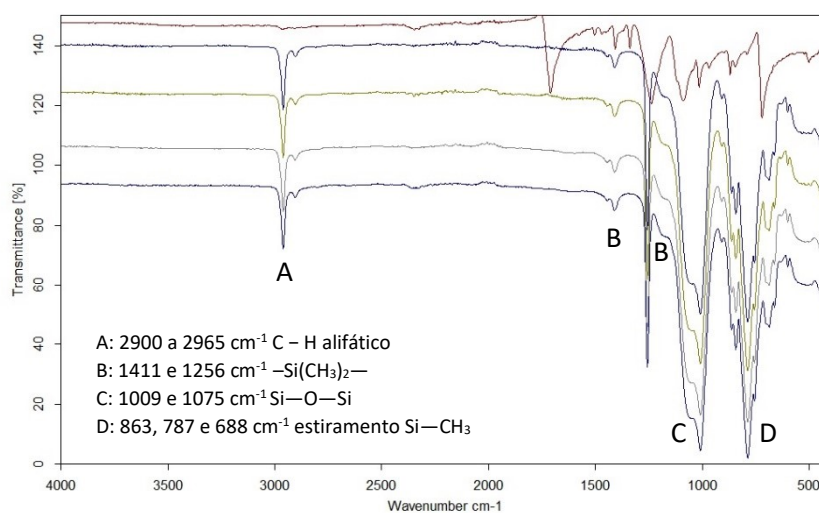


Figura 5.14 - Espectro de FTIR das membranas de PDMS assimétrica com carga de 0 a 3% de carvão ativado. De cima para baixo, seguem os espectros do poliéster, do PDMS com 0%, 1%, 2% e 3% de carvão ativado.

5.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de MEV da superfície das membranas produzidas estão apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16.

Nas imagens quase não é possível notar a textura enrugada, característica do silicone, indicando que as membranas produzidas possuem uma superfície bastante lisa, com a presença de poucos defeitos. Isto foi observado mesmo em micrografias com até 100000 vezes de aumento, no momento da análise do MEV. Os pequenos grânulos na superfície podem ser aglomerados de silicone, uma vez que aparecem também na membrana sem carvão, ou partículas de impurezas. Pode-se dizer que o tamanho dos grânulos indica que não houve formação de aglomerados de carvão visto que as imperfeições observadas são da ordem de 1 μm , e o carvão utilizado a princípio não se encontra na faixa nanométrica. Foi observado também que a textura dos grânulos é muito parecida, tornando difícil diferenciar entre carvão e aglomerados de silicone, considerando que o próprio carvão deveria estar envolvido pelo polímero, resultando na semelhança durante a observação.

As imagens de MEV da seção transversal das membranas produzidas estão apresentadas na Figura 5.17 a seguir. Nessas imagens, é possível verificar a espessura da camada densa das membranas, que fica acima da trama do suporte. A espessura foi medida em vários pontos das imagens com auxílio do *software* "Image J". Os resultados estão representados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Espessura da camada densa das membranas.

Carga na membrana (%massa)	0	1	2	3
Espessura (μm)	112	171	109	97
Desvio (%)	24	25	30	49

Todas as membranas apresentaram diferentes tamanhos nas camadas densas de PDMS ao longo da extensão da amostra. Como é possível verificar na Tabela 5.6, os desvios apresentados estão em torno de 25%, atingindo quase 50% para a membrana com 3% de carvão ativado. Uma possibilidade é que houvesse uma diferença nas estruturas das mesmas, que pode ter mudado a afinidade em relação ao suporte, embora as micrografias não tenham revelado

diferenças notáveis entre as membranas. Os parâmetros de massa de polímero, carvão e área de preparo foram os mesmos para todas as membranas o que reduz a possibilidade de as diferenças observadas serem de caráter operacional. Outra hipótese para as diferenças de espessura da camada densa de PDMS ao longo da extensão da membrana seria a movimentação do suporte. Esse resultado pode ser devido à deformação do mesmo durante a reticulação do polímero, que acontece gradativamente e de maneira heterogênea, o que poderia resultar em pequenas ondulações e gerar picos e vales, causando essa heterogeneidade da camada de PDMS.

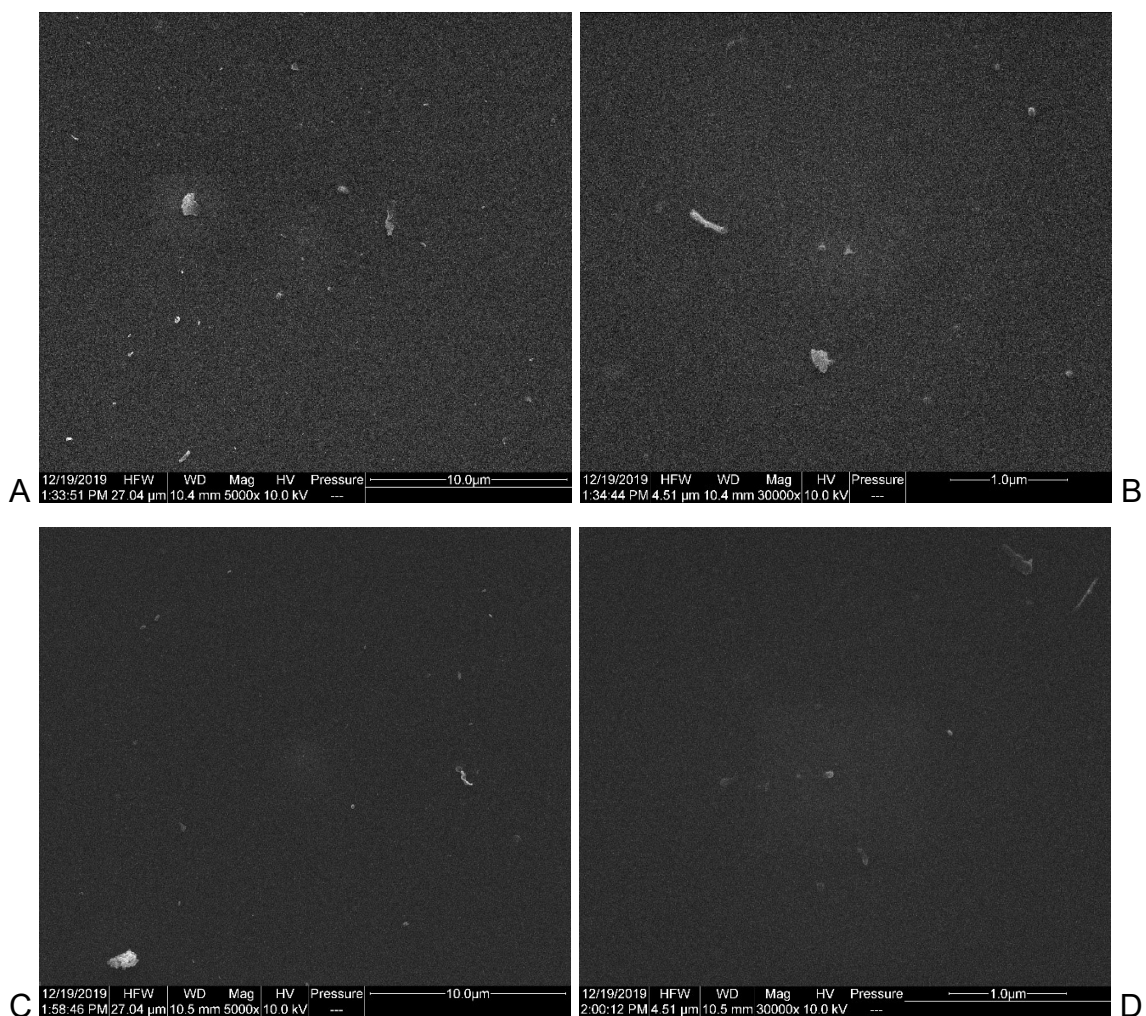


Figura 5.15 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das membranas de PDMS assimétricas e carvão ativado.

A e B: Membranas de PDMS sem carvão. C e D: Membranas com 1% de carvão ativado.

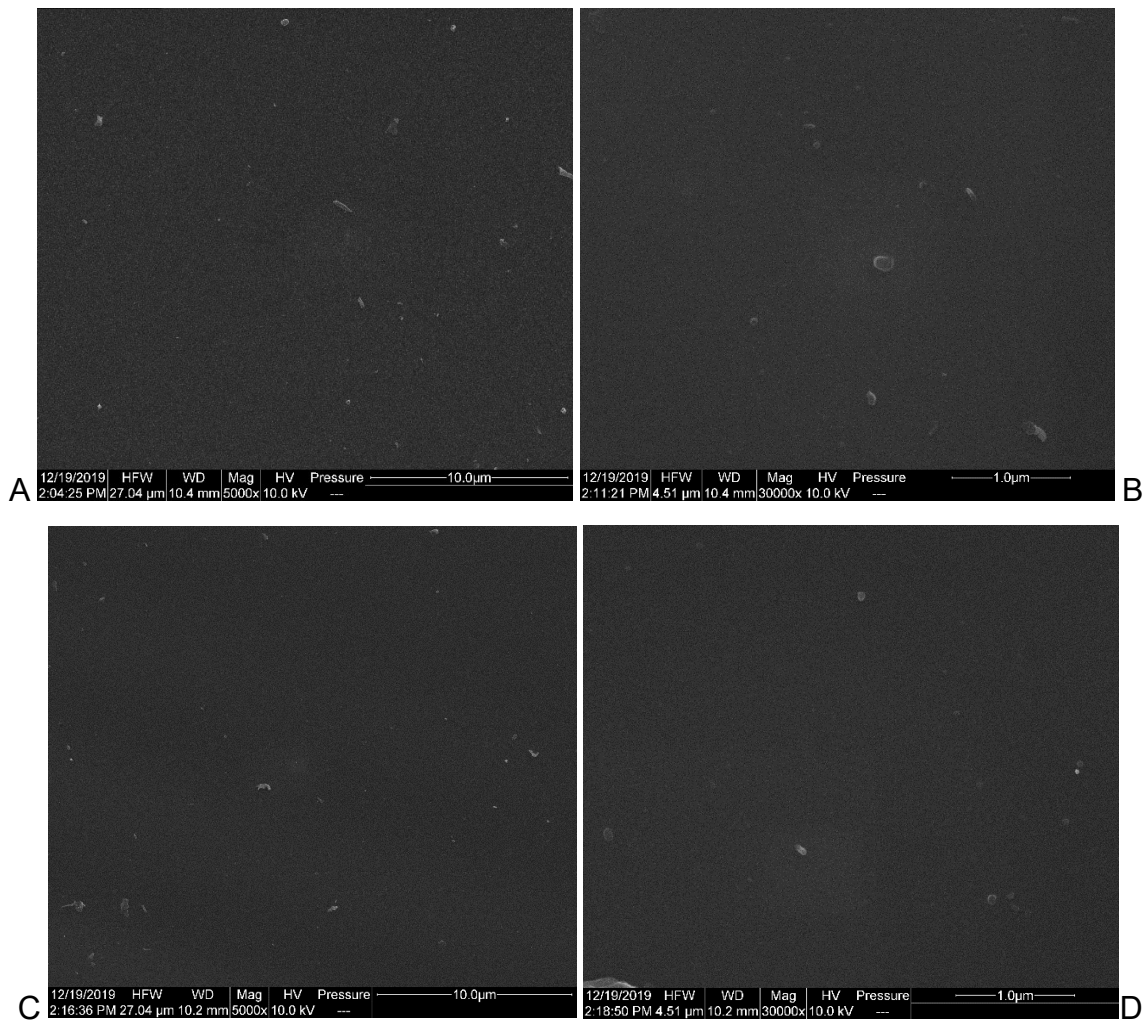


Figura 5.16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície das membranas de PDMS assimétricas e carvão ativado. A e B: Membranas de PDMS com 2% de carvão ativado. C e D: Membranas com 3% de carvão ativado.

Durante o preparo das amostras, foi constatada a impossibilidade de clivagem do material, que mesmo imerso em nitrogênio líquido por vários minutos, manteve suas propriedades elásticas. Optou-se por omitir as micrografias com aumentos maiores das seções transversais, devido à sua semelhança com as imagens de superfície.

Por fim, não foi possível observar separação de fase entre o PDMS e o carvão, nem aglomerados de carvão ao longo da espessura da membrana.

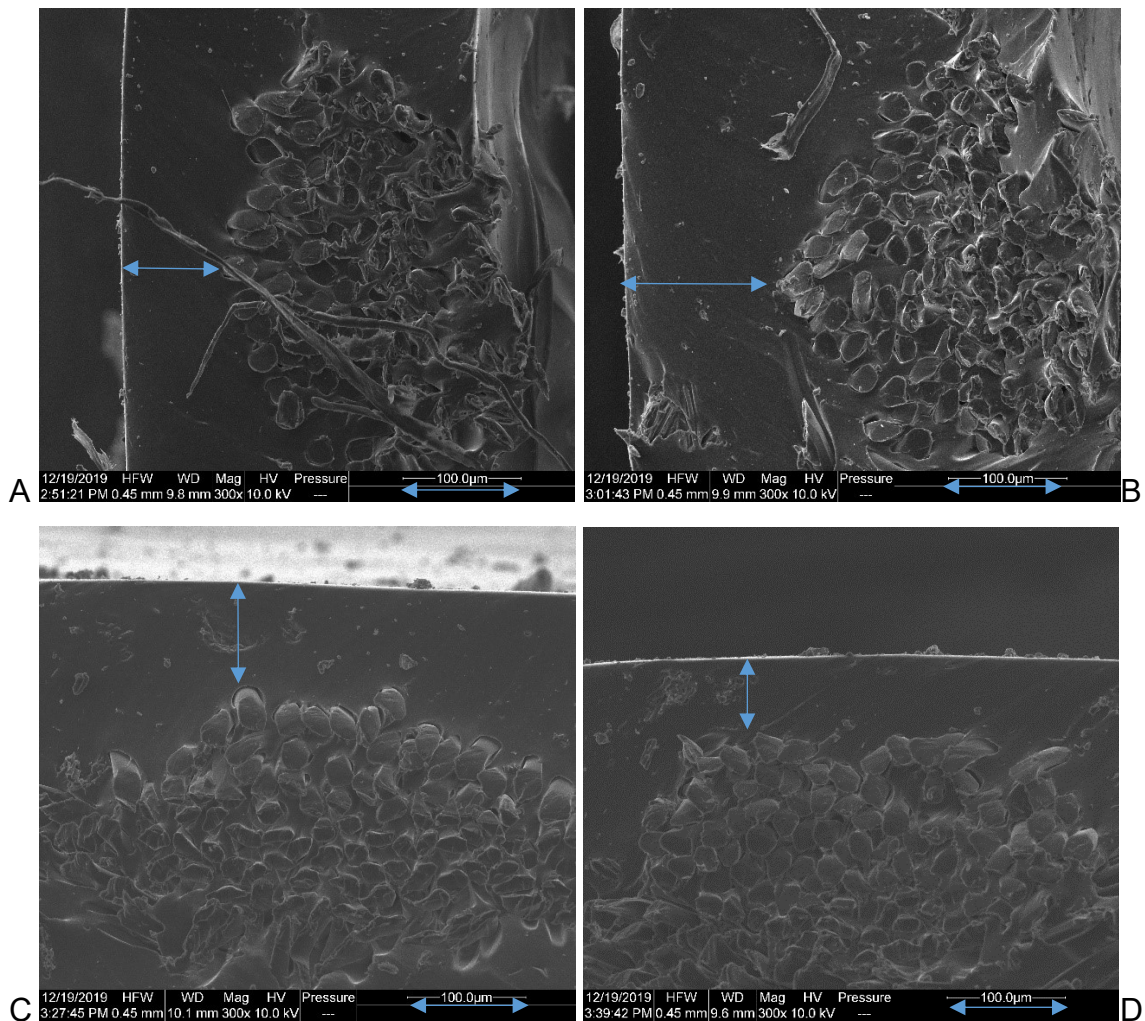


Figura 5.17 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal das membranas de PDMS assimétricas e carvão ativado. A,B,C e D: Membranas de PDMS com 0, 1, 2 e 3% de carvão ativado, respectivamente.

5.2.8. PERVAPORAÇÃO

Os resultados obtidos para os testes de pervaporação a 37°C com alimentação em que o teor de orgânicos foi de 1% em massa são apresentados na Tabela 5.7, em função do teor de carvão nas membranas. Testes com as membranas contendo 3% de carvão ativado não foram conclusivos.

A figura 5.18 apresenta os resultados dos fluxos de permeado através da membrana. Em relação ao fluxo permeado, observou-se de maneira geral que a adição de carvão resultou na redução do mesmo. Não foi possível, dentro do desvio do experimento, observar diferenças significativas entre os fluxos para as membranas contendo 1 e 2% de carvão ativado.

Tabela 5.7 - Resultados de pervaporação para as membranas em função do teor de carvão ativado. Condições do teste: alimentação com 1% de orgânicos, temperatura 37°C, razão entre área da membrana e volume da solução de 15,7 m⁻¹, vazão circulação da alimentação 1 mL.min⁻¹.

Teor de carvão (%)	Fluxo total (g.m ⁻² .h ⁻¹)	β Butanol	β Acetona	β Etanol	α Butanol	α Acetona	α Etanol
0	23,43 ± 1,10	1,17	3,74	1,66	1,17	3,81	0,87
1	12,33 ± 7,08	1,62	1,52	2,61	1,63	1,52	2,61
2	13,21 ± 6,18	1,21	2,51	0,75	1,21	2,56	0,75

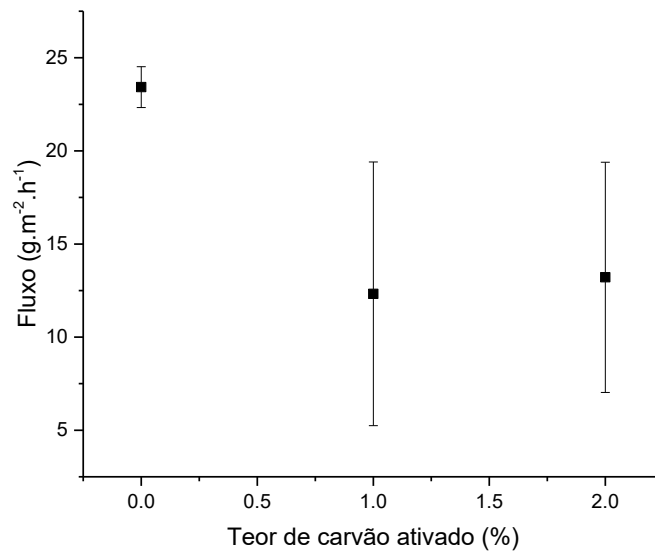


Figura 5.18 - Variação do fluxo permeado em função do teor de carvão ativado nas membranas. Condições do teste: Temperatura de 37°C, alimentação de 500mL, a 1% de orgânicos totais, na proporção 6:3:1 de butanol, acetona e etanol; tempo de 4h.

Os valores dos fluxos totais observados são muito baixos em comparação com outros sistemas semelhantes na literatura. A princípio, uma razão pode ser a questão da espessura da camada superficial de PDMS. Com o uso do poliéster como suporte para a membrana, esperava-se que o PDMS envolvido na trama do suporte resultaria em uma rede com grandes vazios, pela qual os solventes ABE conseguiriam passar facilmente, encontrando resistência apenas na pele externa ao suporte, que foi o valor assumido para medir a espessura da membrana, como apontado no ensaio de MEV. No entanto, é possível que ao longo da trama, o PDMS tenha formado espessas regiões poliméricas, oferecendo grande resistência ao fluxo. Considerando que a camada superficial

das membranas produzidas seja próxima do total (valores medidos pelo micrômetro), ou seja, até 10 vezes maior que algumas membranas de outros trabalhos, já é possível relacionar os resultados encontrados com alguns dados apresentados na tabela 3.2 como Li et al., (2010) com espessura de 65 μm e fluxo de 95 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ou Azimi et al., (2018), com espessura de 30,1 μm e fluxo de cerca de 80 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ambas membranas de PDMS.

Em relação ao efeito da adição de carga, é possível que a entrada de carvão na matriz polimérica tenha reduzido a fração de volume livre entre as cadeias, diminuindo assim o espaço para a permeação dos solventes, o que explicaria a redução brusca no fluxo em relação à membrana sem carga.

As figuras 5.19 e 5.20 apresentam os fatores de enriquecimento β e os fatores de separação α , respectivamente, para os solventes em cada membrana.

Foi observada uma seletividade baixa para a membrana de PDMS sem carga considerando que na literatura são encontrados valores de α (butanol) de até 40 para (MAO et al., 2019) para o PDMS. Um dos fatores que pode ter contribuído para esta ocorrência é a alta reticulação do PDMS, como é possível observar nos resultados do FTIR, resultando em cadeias poliméricas longas e bem compactadas, reduzindo os espaços entre elas e dificultando a permeação das moléculas maiores, com um tipo de efeito peneira. Este efeito pode ter sido repetido também para o restante das membranas, causando uma redução da seletividade no geral.

Analisando os valores de α e β médios obtidos, a membrana sem carga apresenta uma seletividade maior para a acetona. Ao avaliar os testes de inchamento, embora tenham resultado em valores similares para ambos os solventes na membrana sem carga, é possível notar que tanto o parâmetro de distância quanto a polaridade relativa indicam que a acetona teria boa afinidade com a membrana, sendo um indicativo de que para o PDMS puro esses sejam os aspectos mais relevantes nas interações. Outros trabalhos utilizando PDMS, como os de Azimi e colaboradores (2018) e Dong e colaboradores (2014), apresentam resultados em que o fator de separação para a acetona é similar ou maior que para o butanol.

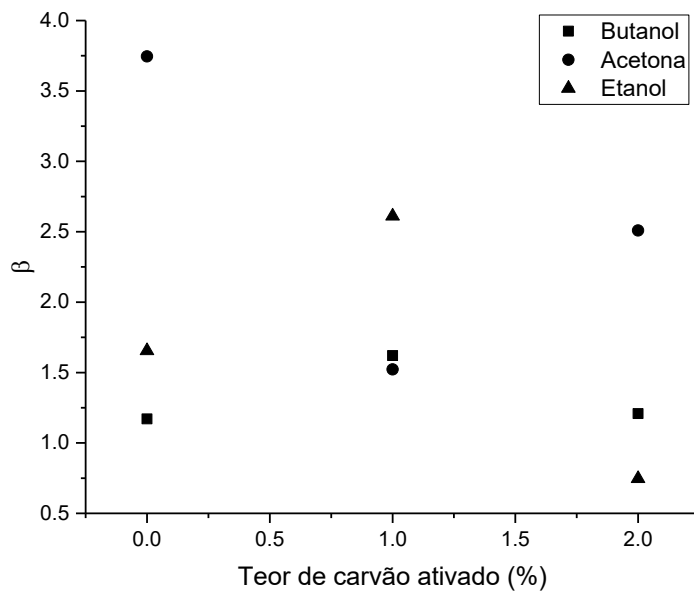


Figura 5.19 - Fator de enriquecimento β em função do teor de carvão ativado nas membranas. Condições do teste: Temperatura de 37°C, alimentação de 500mL, a 1% de orgânicos totais, na proporção 6:3:1 de butanol, acetona e etanol; tempo de 4h.

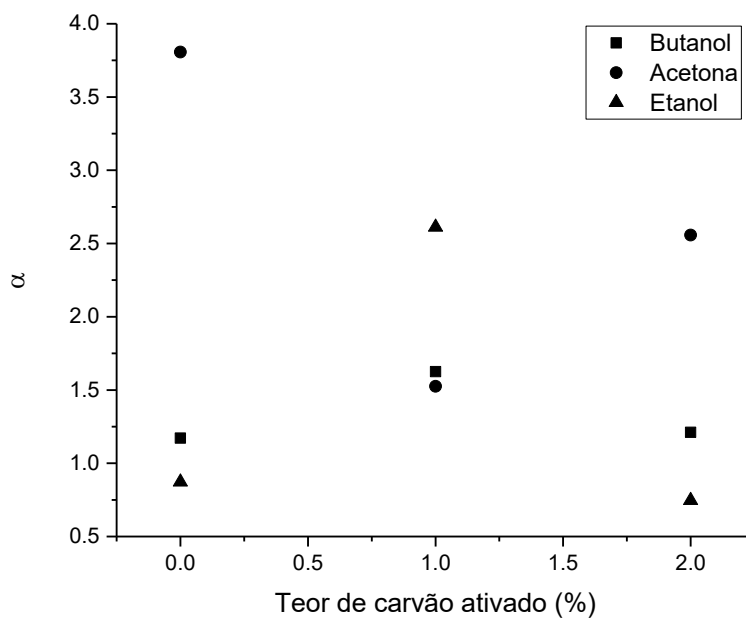


Figura 5.20 - Fator de separação α em função do teor de carvão ativado nas membranas. Condições do teste: Temperatura de 37°C, alimentação de 500mL, a 1% de orgânicos totais, na proporção 6:3:1 de butanol, acetona e etanol; tempo de 4h.

No caso da membrana com 1% de carga, nota-se uma equivalência em ambos α e β para o butanol e a acetona, enquanto ocorre uma elevação na

seletividade da membrana para o etanol. Este aumento do etanol, poderia ser explicado em termos de uma mudança na estrutura da membrana, que ao comportar o carvão ativado entre as cadeias poliméricas, teve sua fração de volume livre reduzido, dificultando a passagem de moléculas maiores. Essa redução teria favorecido então a permeação do etanol, embora este seja mais polar e tenha a princípio menor afinidade pelo PDMS e pelo carvão ativado testados, como mostraram os testes de adsorção e inchamento.

Por fim, com o aumento da carga para 2% de carvão ativado, o esperado era que as cadeias poliméricas perdessem ainda mais volume, favorecendo o aumento da passagem do etanol. No entanto, foi observada uma queda na seletividade do etanol, e aumento da permeação de acetona novamente, enquanto o butanol teve uma ligeira queda. A maior quantidade de carvão na membrana pode ter favorecido a passagem da acetona em detrimento do etanol, visto que a afinidade do etanol pelo carvão foi fraca, como indicaram os resultados de adsorção e, indiretamente, também os de inchamento. Já o butanol, cuja afinidade pelo carvão seria maior do que a da acetona, não teve aumento significativo. Uma possível explicação poderia ser novamente a questão do volume reduzido, mas também a própria adsorção, que segundo os parâmetros do modelo de adsorção ajustado, seria mais intensa do que no caso da acetona, fazendo com que o butanol fosse menos dessorvido que a acetona e causando essa redução na permeação do mesmo. Abdehagh et al. (2013) relata que em menores concentrações, a acetona pode sim competir com o butanol na adsorção em carvão ativado, e como mencionado anteriormente, nos trabalhos de de Azimi e colaboradores (2018) e Dong e colaboradores (2014), é possível notar a proximidade nos fatores de separação de ambos os solventes, explicando alguns dos comportamentos observados neste trabalho.

No geral, as membranas assimétricas de matriz mista de PDMS com carvão ativado produzidas favoreceram a permeação da acetona ou do etanol dependendo da quantidade de carga, mantendo a permeação do butanol com ligeiras variações apenas. A variação nestes comportamentos sugere uma mudança na estrutura da membrana, mas não foi possível distinguir estas mudanças nas caracterizações realizadas, visto que os testes de FTIR, MEV e TGA não apresentaram grandes diferenças entre as membranas. A análise de MEV no entanto, evidenciou a intrusão indesejada do PDMS no suporte poroso

da membrana causando, além de uma seção transversal muito heterogênea, indícios de que a pele densa de PDMS pode ter atingido uma espessura muito grande em vários pontos ao longo da membrana, oferecendo muita resistência à permeação, resultando nos baixos fluxos observados. Os dados de adsorção e inchamento forneceram indícios da afinidade da membrana pela acetona, como foi observado nos testes de pervaporação, e embora os testes de adsorção tenham indicado que o carvão tem maior afinidade pelo butanol, esse efeito não foi determinante nas configurações de membrana avaliadas.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidas membranas de matriz mista densas assimétricas a partir do PDMS com carvão ativado como carga para separação de etanol, butanol e acetona de soluções aquosas por pervaporação. Foi selecionado o carvão ativado comercial (Merck) devido à maior capacidade adsortiva ao butanol, quando comparado com o carvão bovino (0.48 g.g^{-1} , contra $0,13 \text{ g.g}^{-1}$ do carvão bovino), e por dispensar pré-tratamentos, como demanda o carvão granulado. Foram avaliados diferentes materiais para utilização como suporte poroso para a membrana, sendo escolhido o poliéster, pois foi possível produzir com ele membranas de área adequada, sem defeitos aparentes. As membranas de matriz mista densas assimétricas de PDMS com carvão ativado foram preparadas utilizando a técnica de espalhamento, com teores de 0, 1, 2 e 3% carga. As membranas foram caracterizadas quanto ao inchamento, a espessura, FTIR, TGA e MEV. As principais conclusões obtidas foram:

- Os ensaios de FTIR apresentaram os picos característicos do PDMS, sem alteração devido às presenças do suporte e do carvão ativado.
- A análise termogravimétrica confirmou a estabilidade térmica das membranas, com um ligeiro aumento desta propriedade com a adição de carvão ativado.
- As imagens da MEV revelaram uma superfície de membrana lisa e sem defeitos, sem aglomerações visíveis de carvão ativado, indicando boa dispersão. Houve indícios de intrusão do PDMS no suporte poroso.
- Foram avaliadas as propriedades de transporte da membrana através dos ensaios de pervaporação. Para a membrana contendo 1% de carvão ativado em PDMS, observou-se um aumento de 38% na seletividade ao butanol e de 57% na seletividade ao etanol, com redução de fluxo pela metade, a 37°C e 1% de orgânicos na alimentação.

Os resultados obtidos indicam um potencial para aplicação das membranas de PDMS contendo carvão ativado para a separação de butanol de soluções aquosas diluídas, a redução da camada ativa de permeação parece ser fundamental para atingir valores mais significativos de fluxo e de separação.

7. TRABALHOS FUTUROS

O carvão ativado demonstrou afinidade pelo butanol, sendo que uma boa opção para investigação seriam testes mais detalhados com o mesmo, envolvendo condições de temperatura e pH, bem como um estudo granulométrico. Para a membrana de matriz mista composta, também devem ser testados outros suportes porosos, bem como diferentes procedimentos de preparo, a fim de evitar o efeito de intrusão observado. Dessa forma, membranas com a pele mais fina e maiores capacidades de fluxo e seletividade poderão ser produzidas, a fim de melhorar o desempenho da separação de butanol de soluções sintéticas ABE, e posteriormente, de mostos fermentativos.

8. REFERÊNCIAS

- ABDEHAGH, N., TEZEL, F. H., THIBAUT, J. Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds. **Adsorption**, v. 19, p. 1263-1272, 2013.
- ABDEHAGH, N., TEZEL, F. H., THIBAUT, J. Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. **Biomass and bioenergy**, v. 60, p. 222-246, 2014.
- AMBROSI, A. **Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a separação de gases**. Porto Alegre: Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012. Dissertação (Mestrado).
- AMIRI, H. Recent innovations for reviving the ABE fermentation for production of butanol as a drop-in liquid biofuel. **Biofuel Research Journal**, v. 28, p. 1256-1266, 2020.
- AZIMI, H., TEZEL, H.F., THIBAUT, J. Effect of embedded activated carbon nanoparticles on the performance of Polydimethylsiloxane (PDMS) membrane for pervaporation separation of butanol. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 2017.
- AZIMI, H., EBNEYAMINI, A., TEZEL, H.F., THIBAUT, J. Separation of Organic Compounds from ABE Model Solutions via Pervaporation Using Activated Carbon/PDMS Mixed Matrix Membranes. **Membranes**, v. 8, n.40, 2018.
- AZIMI, H., TEZEL, H.F., THIBAUT, J. Optimization of the in situ recovery of butanol from ABE fermentation broth via membrane pervaporation. **Chemical Engineering Research and Design**. (2019) 49–64
- BAKER, R.W., 2004, **Membrane Technology and Applications**. 2^a ed., Menlo Park, California, USA. John Wiley & Sons, Ltd.
- BAKER, R., WIJMANS, J.G., HUANG, Y. Permeability, permselectivity and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. **Journal of Membrane Science**, v.348, p. 346-352, 2010.
- BECERRA-PÉREZ, O., GEORGOPOULOS, S., LANARA, M., REYNEL-ÁVILA, H. E., PAPADAKI, M., BONILLA-PETRICIOLET, A., MENDOZA-CASTILLO, D. I. Energy-Saving and Sustainable Separation of Bioalcohols by Adsorption on Bone Char. **Adsorption Science & Technology**, v.2021, p. 1-16, 2021.
- BORISOV, I. L., MALAKHOV, A. O., KHOTIMSKY, V. S., LITVINOVA, E. G., FINKELSHEIN, E. S., USHAKOV, N. V., VOLKOV, V. V. Novel PTMSP-based membranes containing elastomeric fillers: Enhanced 1-butanol/water pervaporation selectivity and permeability. **Journal of Membrane Science**, n. 466, p. 322-330, 2014.
- CAMPBELL, D. J., BECKMAN, K. J., CALDERON, C. E., DOOLAN, P. W., MOORE, R. H., ELLIS, A. B., LISENSKY, G. C. Replication and Compression of Bulk Surface Structures with Polydimethylsiloxane Elastomer. **J. Chem. Educ.**, v. 76, p. 537, 1999.
- CHEN, C., XIAO, Z., TANG, X., CUI, H., ZHANG, J., LI, W., YING, C., Acetone–butanol–ethanol fermentation in a continuous and closed-circulating fermentation system with PDMS membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, n.128, p. 246-251, 2013.
- CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, n.51, p. 1412-1421, 2010.
- ÇALHAN A., DENİZ S., KUJAWSKI W., KUJAWA J., KNOZOWSKA K., HASANOĞLU, A. Silica Filled Polyphenylsulfone/Polydimethylsiloxane Composite Membranes for Pervaporation Separation of Biobutanol from ABE Mixtures. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 156, 2020.

- DONG, Z., LIU, G., LIU, S., LIU, Z., JIN, W. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery. **Journal of Membrane Science**, v.450, p. 38-47, 2014.
- DUBREUIL, M.F.S., VANDEZANDE, P., HECKE, W.H.S.V., PORTO-CARRERO, W.J., DOTREMONT, C.T.E. Study on ageing/fouling phenomena and the effect of upstream nanofiltration on in-situ product recovery of n-butanol through poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] pervaporation membranes. **Journal of Membrane Science**, n. 447, p.134-143, 2013.
- EZEJI, T. C., QURESHI, N., BLASCHEK, H. P., Bioproduction of butanol from biomass: from genes to Bioreactors. **Current Opinion in Biotechnology**, n. 18, p. 220–227, 2007.
- FAHD, S., FIORENTINO G., MELLINO S., ULGIATI S., Cropping bioenergy and biomaterials in marginal land: The added value of the biorefinery concept. **Energy**, n. 37, p. 79-93, 2012.
- FERNANDEZ, M. F., NUNELL, G. V., BONELLI, P. R. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops and Products**, n.62, p. 437-445, 2014.
- FERREIRA, P., CARVALHO, A., CORREIA, T. R., ANTUNES, B. P., CORREIA, I. J., ALVES, P. Functionalization of polydimethylsiloxane membranes to be used in the production of voice prostheses. **Sci. Technol. Adv. Mater.** v.14, 2013.
- GARCÍA, V., PAKKILA, J., OJAMO, H., MUURINEN, E., KEISKI, R. L., Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n.15, p. 964-980, 2011.
- GONÇALVES, B. J. A. **Preparo e caracterização de membranas de matriz mista de PDMS com carvão ativado para separação de soluções aquosas de acetona, 1-butanol e etanol por pervaporação**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2015. Dissertação (Mestrado).
- GONÇALVES, B. J. A., CREN, E. C., WINDMÖLLER, D., FIGUEIREDO, K. C. S. Activated Carbon-Loaded Polydimethylsiloxane Membranes for the Pervaporation of 1-Butanol from Aqueous Solutions. **Materials Research**, vol.22, 2019.
- HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R., 2006, Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- HARVEY, B.G., MEYLEMANS, H.A. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 86, p. 2-9, 2010.
- HSU, L., TENG, H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. **Fuel Processing Technology**, n.64, p. 155-166, 2000.
- JEE, K. Y., LEE, Y.T. Preparation and characterization of siloxane composite membranes for n-butanol concentration from ABE solution by pervaporation. **Journal of membrane science**, n.456, p. 1-10, 2014.
- JEE, K.Y., KIM, M., LEE, Y.T. The effect of metal complex on pervaporation performance of composite membrane for separation of n-butanol/water mixture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.44, p. 155-163, 2016.
- JENKINS, A. D., KRATOCHVÍL P., STEPTO, R. F. T., SUTER, U. W. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, n.68, p. 2287-2311, 1996.
- JIANG, L. Y., WANG, Y., CHUNG, T., QIAO, X. Y., LAI, J. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation. **Progress in Polymer Science**, n.34, p. 1135-1160, 2009.
- JOVANOVIC, J. D., GOVEDARICA, M. N., DEVORNIC, P. R., POPOVIC, I. V. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes. **Polymer Degradation and Stability**, n. 61, p. 87-93, 1998.

KOPAC, T., TOPRAK, A. Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 32, p. 5005-5014, 2007.

KIM, H. J., NAH, S. S., MIN, B. R. A new technique for preparation of PDMS pervaporation membrane for VOC removal. **Advances in Environmental Research**, v. 6, p. 255-264, 2002.

LI, L., XIAO, Z., TAN, S., PU, L., ZHANG, Z., Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. **Journal of Membrane Science**, n. 243, p. 177-187, 2004.

LI, B., XU, D., JIANG, Z., ZHANG, X., LIU, W., DONG, X. Pervaporation performance of PDMS-Ni²⁺/Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline. **Journal of Membrane Science**, n. 332, p. 293-301, 2008.

LI, S., SRIVASTAVA, R., PARNAS, R.S., Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri layer PDMS composite membrane. **Journal of Membrane Science**, n.363, p. 287-294, 2010.

LI, Y., SHEN, J., GUAN, K., LIU, G., ZHOU, H., JIN, W. PEBA/ceramic hollow fiber composite membrane for high-efficiency recovery of bio-butanol via pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v.510, p. 338-347, 2016.

LI, W., LI, J. WANG, N., LI, X., ZHANG, Y. YE, Q., JI, S., AN, Q. Recovery of bio-butanol from aqueous solution with ZIF-8 modified graphene oxide composite membrane. **Journal of membrane Science**, 2019, In press: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117671>

LIU, D., LIU, G., MENG, L., DONG, Z., HUANG, K., JIN, W. Hollow fiber modules with ceramic-supported PDMS composite membranes for pervaporation recovery of bio-butanol. **Separation and Purification Technology**, v.146, p.24-32, 2015.

LIU, G., HOU, D., WEI, W., XIANGLI, F., JIN, W., Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, n. 19, v. 1, p. 40-44, 2011a.

LIU, G., WEI, W., WU, H., DONG, X., JIANG, M., JIN, W., Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation–PV coupled process. **Journal of Membrane Science**, n. 373, p. 121-129, 2011b.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. In: *Saline Water Conversion—II*. American Chemical Society, 1963, p. 117-132.

MAO, H., LI, S., ZHANG, A., XU, L., LU, J., ZHAO, Z. Novel MOF-capped halloysite nanotubes/PDMS mixed matrix membranes for enhanced n-butanol permselective pervaporation. **Journal of Membrane Science**, 2019, In press: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117543>

MARCANO, J. G. S., TSOTSIS, T. T., 2002, **Catalytic Membranes and Membrane Reactors**. Weinheim, Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH.

MARQUES, R. P. **Síntese Caracterização e aplicações de membranas poliméricas catalíticas à base de PDMS e PVA**. São João Del Rei: Universidade Federal de São João Del Rei, 2009. Dissertação (mestrado).

MASHAK, A., RAHIMI, A. Silicone Polymers in Controlled Drug Delivery Systems: A Review. **Iranian Polymer Journal**, v.18, n.4, p. 279-295, 2009.

MESQUITA, P. L. **Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodíálise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2016. Tese (Doutorado).

MULDER, M. 1996, **Basic Principles of Membrane Technology**. 2^a ed., Enschede, The Netherlands. Kluwer Academic Publishers.

- NASCIMENTO, R. F., VIDAL, C. B., LIMA, A. C. A., MELO, D. G., RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NÉEL, J., 1995, "Pervaporation". In: Noble, R. D., STERN, S. A. (eds), **Membrane Separations Technology: Principles and Applications**, v.2., chapter 5, New York, USA, Elsevier.
- NEJMAN, A., KAMIŃSKA, I., GIESZ, P., CIEŚLAK, M. Thermal Stability of Polyester Fabric with Polyacrylic Coatings. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 23, n. 4, p. 73-82, 2015.
- NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (Aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo**. Santa Cruz do Sul: Universidade de Santa Cruz do Sul, 2012. Dissertação (mestrado).
- NOBLE, R. D. Perspectives on mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, n. 378, p. 393-397, 2011.
- NOUR, M., BEREAN, K., GRIFFIN, M. J., MATTHEWS, G. I., BHASKARAN, M., SRIRAM, S., KALANTAR-ZADEH, K. Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, n. 161, p. 982-988, 2012.
- POLLO, L. D. **Síntese e caracterização de membranas de poliuretano contendo transportadores metálicos para a separação da mistura propeno/propano**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro / COPPE, 2008. Tese (doutorado).
- POPESCU, M., JOLY, J. P., CARRÉ, J., DANATOIU, C. Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons. **Carbon** v. 41, p. 739-748, 2003.
- RAO, H., LIU, F., ZHANG, Z. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane. **Journal of Membrane Science**, n. 303, p. 132-139, 2007.
- RATNER, B. D., HOFFMAN, A. S., SCHOEN, F. J., LEMONS, J. E. 2013. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 3ª Ed., Waltham, Academic Press.
- REICHARDT, C. 2003. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 3ª Ed., Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- ROCHA, W. D. **Carvão Aditivado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Ouro Preto: Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006. Dissertação (mestrado).
- ROM, A., FRIEDL, A. Investigation of pervaporation performance of POMS membrane during separation of butanol from water and the effect of added acetone and ethanol. **Separation and Purification Technology**, v.170, p. 40-48, 2016.
- ROZICKA, A., NIEMISTÖ, J., KEISKI, R. L., KUJAWSKI, W. Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures. **Journal of Membrane Science** v. 453, p. 108-118, 2014.
- SADRZADEH, M., AMIRILARGANI, M., SHAHIDI, K., MOHAMMADI, T. Gas permeation through a synthesized composite PDMS/PES membrane. **Journal of Membrane Science**, n. 342, p. 236-250, 2009.
- SHIN, C., BAER, Z.C., CHEN, X.C., OZCAM, A.E., CLARK, S.D., BALSARA, N.P. Block copolymer pervaporation membrane for in situ product removal during acetone–butanol–ethanol fermentation. **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 57-63, 2015.

- SRIDHAR, S., SMITHA, B., REDDY, A. A. Separation of 2-butanol–water mixtures by pervaporation through PVA–NYL 66 blend membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, n. 280, p. 95-102, 2006.
- STAFIE, N., STAMATIALIS, D.F., WESSLING, M. Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 45, p. 220-231. 2005.
- TANTEKIN-ERSOLMAZ, S. B., ATALAY-ORAL, Ç., TATLIER, M., ERDEM-SENATALAR, A., SCHOEMAN, B., STERTE, J. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer–zeolite mixed matrix membranes. **Journal of Membrane Science**, n. 175, p. 285-288, 2000.
- VEZA, I., SAID, M. F. M., LATIFF, Z. A. Recent advances in butanol production by acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation. **Biomass and Bioenergy**, v.144, 2021.
- VIEIRA, C. F. S., FILHO, F. M., FILHO, R. M., MARIANO, A. P. Acetone-free biobutanol production: Past and recent advances in the Isopropanol-Butanol-Ethanol (IBE) fermentation. **Bioresource Technology**, v. 287, 2019.
- WANG, Y. **Synthesis, Characterization and Surface Modification of Polydimethylsiloxane and Its Composites**. University of Massachusetts, 2015. Dissertação (Doutorado).
- WANG, X., CHEN, J., FANG, M., WANG, T., YU, L., LI, J. ZIF-7/PDMS mixed matrix membranes for pervaporation recovery of butanol from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, V. 163, p. 39-47, 2016.
- YEN, H., CHEN, Z., YANG, I., Use of the composite membrane of poly(ether-block-amide) and carbon nanotubes (CNTs) in a pervaporation system incorporated with fermentation for butanol production by *Clostridium acetobutylicum*. **Bioresource Technology**, n. 109, p. 105-109, 2012.
- YIN, H., C.Y., ROZOWSKI, M., HOWARD, C., XU, Y., LAI, T., DOSE, M.E., LIVELY, R.P., LIND, M.L. Free-standing ZIF-71/PDMS nanocomposite membranes for the recovery of ethanol and 1-butanol from water through pervaporation. **Journal of Membrane Science**, V. 529, p. 286-292, 2017.
- ZHOU, H., SU, Y., CHEN, X., WAN, Y. Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes. **Separation and Purification Technology**, n. 79, p. 375-384, 2011.
- ZHOU, J., HAO, S., GAO, L., ZHANG, Y. Study on adsorption performance of coal based activated carbon to radioactive iodine and stable iodine. **Annals of Nuclear Energy**, n.72, p. 237-241, 2014.

ANEXOS

Anexo 1:

Developments in butanol production via ABE fermentation: a review

Bruno José Arcanjo Gonçalves, Érika Cristina Cren, Kátia Cecília de Souza Figueiredo*

Department of Chemical Engineering, Engineering College, Universidade Federal de Minas Gerais. Av. Presidente Antônio Carlos, 6627. Zip code 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

*Corresponding author: katia@deq.ufmg.br

ABSTRACT

Biobutanol is known for its potential as a biofuel and for having various other industrial applications. However, technical and economic constraints still restrict the commercial application of it. Biobutanol is produced via fermentation, mainly by *Clostridium sp.*, however it is toxic to the cells. Efforts have been made to improve the process by separating butanol from fermentation broth. This work presents the main processes used in such separation, with emphasis in membrane-based ones, due to its low cost, energetic efficiency and low toxicity to microorganisms. Amongst these, pervaporation seems to be the most promising one, presenting low cost, no toxicity to microorganism and energy efficiency compared to other methods. Many parameters affect performance in butanol separation, such as membrane material, thickness, filler, support layer and layout, temperature and feed concentration. Special attention is needed to evaluate membrane behavior in the presence of microbial cells to prevent fouling issues.

Keywords: Biobutanol; Fermentation; Membranes; Pervaporation; Separation.

1. INTRODUCTION

Currently, society has sought to meet the demand for energy and raw materials in all sectors of industry in a sustainable way. Based on these aspects, the “biorefinery” concept, which consists of non-sustainable biomass processing aimed at the transformation of value-added products and energy, has attracted the attention of the scientific community. In this context, biofuels are a remarkable option. Amongst them, butanol produced by fermentation has stood out for his potential as biofuel and for being useful in many industrial applications [1-3].

Recent studies have shown that butanol has the potential to play a significant role in the development of a sustainable industrial system, not based on oil [1,4]. The use of biobutanol as fuel had an impact in 2005, when an unmodified vehicle was driven across the United States fueled only with butanol [2]. This alcohol exhibits several features that make it attractive as fuel. Its heat of combustion is about 83% of gasoline value, which is quite acceptable, whereas other alcohols such as ethanol and methanol reach 65 and 48%, respectively. It is possible to mix it with other fuels like diesel and gasoline, the second in any proportions, as currently done with ethanol. It has higher flash point and is less volatile than ethanol, being safer to handle. Moreover, butanol has low affinity for water, its solubility being around 70-80 g.L⁻¹, reducing risk of water contamination [3]. More recently, studies concerning the performance of blended alternative fuels, including butanol, have shown reduced CO and unburnt hydrocarbon (UHC) emissions compared to neat gasoline aside from better performance [5,6,7].

Butanol can also be easily converted to intermediates to produce biodiesel and other fuels, reinforcing its potential in a biorefinery scenario [1]. Moreover, butanol may be used as an intermediate to produce various other high value chemical substances as acryl-esters, glycol-ethers, butyl-amines, and amino-resins [2]. Furthermore, it finds utility in

industry at many other areas as solvents, cosmetics, hydraulic fluids, detergent formulations, pharmaceuticals, antibiotics, hormones and vitamins and as extractant at the pharmaceutical industry [2,3].

Butanol is traditionally produced using a chemical route called oxo process, which consists mainly of a reaction between propylene, CO and H₂, using an adequate catalyst. This reaction results in a solution containing n-butyraldehyde and isobutyraldehyde, which is hydrogenated to produce iso and n-butyl alcohols. Afterwards, these alcohols are distilled to the desired quality [3].

As a biofuel, butanol can be produced from lignocellulosic material using 5 or 6-carbon sugars, eliminating the need for genetically engineered microorganisms for this purpose. As stated before, it has low affinity for water compared to ethanol and other alcohols, and this makes it a suitable candidate for upstream purification techniques with low energy cost, such as membrane separation techniques, especially pervaporation.

When considering the use of butanol, it is also important to assess the risks of handling. Butanol contribute to photochemical smog formation. In addition to this problem, butanol causes irritation to eyes, skin and respiratory system, and is highly flammable [3].

Despite being suitable for use as fuel, butanol is not widely used because the production of clean and sustainable manner is by means of a fermentation process that still has problems of productivity. The improvement of this process is the subject of recent works [1,3,8].

2. THE ABE SYSTEM

2.1. Description

Biobutanol is produced through a process known as ABE fermentation, in which the final products are acetone, 1-butanol and ethanol. The first register of butanol as a fermentation product was made by Pasteur in 1862, when glucose was fermented with butanol as product by Gram-positive *Clostridium* bacteria [1,9]. After that, a researcher named Fitz accidentally obtained a culture capable of producing butanol from glycerol, although it would not ferment starch. These studies were far from reaching an industrial scale for butanol production. The first incentive for such attempts was driven by the need of rubber production to meet the automotive industry growing demands. In 1909, rubber could be produced by polymerization of butadiene or isoprene, which had isoamyl alcohol and butanol as precursors. Later it was found that rubber produced from butanol was superior. During the research for better ways to obtain butanol, in 1916, Weizmann succeeded in isolating the first *Clostridium acetobutylicum* strain, so far capable of fermenting various sugars, which was a limiting factor [9].

Other important incentive to this fermentative process was the acetone demands in the First World War, where it was important for producing explosives. Back then, butanol, produced in higher quantities than acetone, was a byproduct, and by the end of the conflict, it stood there, by great amounts with no specific market. It was only put back into use again by the automobile industry, as a solvent for car-coating varnishes, highly reducing production costs [9].

Biobutanol fermentation is currently made by bacteria of the gender clostridia, mainly *Clostridium acetobutylicum* and *Clostridium beijerinckii*, both Gram positive, anaerobic bacteria [10]. Solvent mass fraction ratio for a standard batch is 6:3:1 for butanol, acetone and ethanol, respectively. The production of 1-butanol through this method is limited because the reaction products are toxic to the microorganisms, preventing their growth. Fermentation with *C. acetobutylicum* and *C. beijerinckii* microorganisms, the yield is

only about 20 g.L⁻¹, of which only 8-13 g are effectively butanol, the rest being acetone and ethanol. In fact, 13 g.L⁻¹ is considered the limiting concentration tolerated by natural bacteria strains [10,11]. Two alternatives were considered to improve the process: the genetic engineering of more resistant strains to support increased amount of solvent, and implementation of separation techniques to extract the products directly from the fermentation broth [10]. Distillation was the main separation process, but the high energetic demand makes it very expensive. As an alternative, other separation processes such as liquid-liquid extraction, gas stripping and adsorption are being proposed. Also, membrane separation methods are interesting options, highlighted amongst them reverse osmosis, perstraction and pervaporation. These methods are briefly discussed in this work, emphasizing pervaporation for its promising aspects [8].

2.2. Separation methods

2.2.1. Adsorption

Adsorption is a low-energy cost separation technique where the desired substance is selectively adsorbed in an adequate adsorbent surface, and then desorbed by changing operation parameters, like temperature and pressure, to obtain a concentrated solution of the desired component [3]. The adsorbed substance is called adsorbate. The particles of adsorbate are attracted to the adsorbent surface due to unbalanced forces in the material surface.

There are two main types of adsorption: physical and chemical. Physical adsorption is normally related to van der Waals forces, indicating a weak interaction, in which there are no specific bonding sites and it does not involve electronic transfer or sharing. The phenomenon is reversible, presenting energies around 20-40 kJ.mol⁻¹. The adsorbate can form more than one layer over the adsorbent. On the other hand, chemical adsorption involves electron transfer or sharing, and the bond between substances is stronger, with

energies of 100-400 kJ.mol⁻¹. In this case, there is little mobility, and usually only one layer of adsorbate is formed [4,12].

Adsorption is an energetically efficient process, and has various applications in industry, such as separating organics from water, dyes extraction, CO₂ purification, fuel separation and even removing pathogenic agents from blood [13,14].

A suitable adsorbent must have high surface area, directly related to the adsorption capacity, but also present a good adsorption rate, easy desorption conditions, low cost, thermal and chemical stability, selectivity and viable regeneration. The adsorption technique is pointed in many works as one of the methods with lowest energy cost for butanol removal [3,4,10,15,16].

The amount of adsorbate capable of adsorbing in a determined adsorbent is ruled by an equilibrium between the phases. The phenomena are temperature-dependent, and the mathematical relation is called adsorption isotherm.

There are various isotherms, for which mechanisms and equations are proposed. Langmuir isotherm considers that particles are adsorbed in discrete positions called adsorption sites. The sites have the same energy and no interactions with each other. Besides, only one layer can be formed, and the adsorption occur on the collision of particles with free sites [12,17]. The Langmuir model is represented by Equation 1.

$$m = \frac{bKc}{1+Kc} \quad (1)$$

where b and K are constants, c is the concentration (mol.L⁻¹) of the adsorbate in the fluid phase and m is the amount adsorbed per weight of the adsorbent (usually g.g⁻¹).

For multilayer adsorption, for example, Freundlich model, represented by Equation 2, can fit different adsorption data scenarios.

$$\theta = kC^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Where θ represents the ratio of occupied free sites, k and n are constants, and c the equilibrium concentration (mol.L^{-1}) of the adsorbate in fluid phase.

Abdehagh and collaborators [10] have tested different materials, such as activated carbons, zeolites, silicalite and multi-walled carbon nanotubes to evaluate adsorption kinetics and capacity for model aqueous solutions containing ethanol, 1-butanol, acetone, butyric acid, as the main solvents present in a typical ABE fermentation broth, as well as some sugars. The kinetic experiments consisted in cycling the solution through a packed column and removing small aliquots from time to time to determine butanol adsorption by a simple mass balance. Equilibrium experiments were fit by Langmuir-Freundlich (also known as SIPS) model isotherm. At first, all adsorbents were tested in butanol-water solutions, then the best adsorbent was tested in the multi-component solution. In this study, results pointed activated carbons (ACs) as the fastest and higher capacity adsorbent. Two kinds of AC were tested, and the one with higher surface area exhibited the higher capacity, but with no significant difference in time to reach equilibrium. Also, regarding zeolites, their analysis indicated that adsorption capacity was related to the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, since this would affect the silicalite hydrophobicity, and for butanol, it should be as high as possible. For the multicomponent solution with ACs, a competitive adsorption was detected between butanol and butyric acid, with a slightly higher selectivity towards butanol. The AC maximum capacity was 258 mg.g^{-1} , and equilibrium was reached in less than 2.5 hours.

Levario and collaborators [18] stated that important factors were the hydrophobicity, as noted in the former work, and specific surface area of the adsorbent as strategies to increase organics separation. They suggested that better control of pore size in ACs can

improve their efficiency. The acidity activation of coals can cause significant changes in pore distribution, leading to poor performance in case of pore broadening [3,15,18]. They showed that mesoporous carbons (MPCs), which pores can be controlled via post treatment, would be superior than microporous at extracting biofuels, such as butanol and ethanol. Two parameters were evaluated in four kinds of MPCs tested: variation of pore shape between spherical and cylindrical (samples 1 and 2), and pore size for the two spherical shaped samples (3 and 4). The last two samples had extra micropores in their walls, resulting in surface areas twice as big as the first two. Cylindrical pores resulted in a faster adsorption than spherical ones, pseudo-first order kinetic constants 2 times higher. The effect of pore size in spherical shape samples also resulted in the double the kinetic constant value for the higher diameter. Samples were also compared to a good performance polymeric adsorbent with similar surface area, around $1100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ against samples 3 and 4 around $1300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, matching its capacity and far surpassing the equilibrium speed. Finally, the MPCs were regenerated and maintained efficiency in posterior cycles.

On a different perspective, Gao and collaborators [19] worked with customized high silica zeolites, comparing then to a zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) material. The tested zeolites had surface areas around $300\text{-}500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ against over $1400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ for ZIF-8 and pore volume $0.15\text{-}0.23 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ against $0.68 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ for the ZIF-8, which was the reason it saturated with twice the capacity (over $300 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ against around $150 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ for the best zeolite) for a 1-butanol solution. On the other hand, equilibrium time was reached in a sixth of the time for the zeolites, due to their pore diameter being bigger than the ZIF-8 especially if compared to the 1-butanol kinetic diameter of 5 \AA , smaller than the zeolites pore size, but bigger than the ZIF-8 pore aperture. Temperature variation showed that adsorption was better at lower temperature. A breakthrough curve analysis for the ABE

solution showed competitive adsorption between acetone, ethanol and 1-butanol for the zeolites, in a scenario where 1-butanol tends to replace the other solvents eventually. Unfortunately, no tests with butyric acid were performed, since it competes strongly with butanol as reported in other studies [18]. The zeolites were also submitted to three reuse cycles, showing no performance loss.

Xue and collaborators [16] applied adsorption with AC to a reactor for *in situ* extraction of ABE from fermentation broth. The system consisted of a feed tank containing the broth, which was pumped to the adsorption column, then returned to the feed tank. Afterwards, the column was taken to the desorption unit, where vapor was pumped to desorb the ABE solvents which are captured in a cold trap. After screening various adsorbents, activated carbon Norit ROW 0.8 was selected. Tests were also made with free and immobilized cell fermentation, the later showing better results. At the best conditions tested, fed-batch fermentation by using *in situ* adsorption with AC Norit ROW 0.8 produced 54.6 g.L^{-1} butanol at $0.45 \text{ g.L}^{-1}\text{h}^{-1}$ productivity. Desorption yielded a 167 g.L^{-1} butanol condensate, which was concentrated around 640 g.L^{-1} after phase separation. The continuous production was halted due to a very high concentration of acetone in the broth, because the activated carbon could not remove it fast enough. A proposed solution was the use of a different microbial strain, since some strains do not produce acetone.

Among various studies, polymeric resins, zeolites and ACs were the chosen materials as adsorbents for butanol extraction from ABE broths. Amongst them, ACs are preferred due to the very low price compared to the others and similar performance, being easily regenerated and showing over 97% efficiency in posterior operation cycles [16].

2.2.2. Liquid-liquid extraction

Liquid-liquid extraction is a well-known process where an extractant with good affinity for the products of interest is mixed into the feed solution to selectively remove them. In ABE fermentation broth, usually an organic extractant is applied, since the broth consists in a diluted aqueous solution, from which the organic portion can be easily removed. The challenges here are not damaging the microbial cells, while selectively separating the ABE components, without extracting nutrients and other substances necessary for fermentation [4].

It was observed that biologically compatible substances, such as big esters and animal oils, tend to have small partition coefficients, which is defined as the ratio of the amount of the desired products in the extractant phase to the original one, while high-chained alcohols with good partition coefficients are rather toxic [20].

Back in 1987, Eckert and Schugerl [20] tested decanol as extractant, due to its good partition coefficient, 6.25, for butanol in water. Decanol is quite toxic for *Clostridium*, so they developed a fermentation system coupled with microfiltration to isolate the microbial cells, and extraction was done on a cell-free permeate solution, after which only a poor aqueous phase was returned to the fermenter. On this scenario, decanol showed two disadvantages. First, it had a good partition coefficient for butyric acid (over 4), one of the precursors of butanol production, so they had to saturate the decanol phase with it to avoid its removal. Second, fermentation lost performance with time, not because of decanol itself, but a contaminant, 1-3 hexan-diol, that slowly accumulated in the bioreactor, poisoning the cells. Despite these problems, productivity was of 1.96 g.L⁻¹h⁻¹ of butanol, and 3.08 g.L⁻¹h⁻¹ for ABE + butyric acid.

Groot and coworkers [21] tested 36 solvents for separation and toxicity towards microorganisms *Clostridium beyerinckii*, LMD 27.6 and *Clostridium strain*, DSM 2152. They indicated castor oil and oleyl acid as good candidates, but due to their culture media,

problems such as fouling of organic phase and precipitates came up. Despite that, oleyl alcohol was pointed elsewhere as a very good extractant, not being toxic, and even enhancing fermentation performance in low concentrations, being considered the best nontoxic ABE extractant so far [4,22,23].

Ha and coworkers [24] pointed out room temperature ionic liquids (RTILs) as good option as extractant due to their low flammability, very low vapor pressure and highly customizable physicochemical properties by ion choice combination. They tested imidazolium-based ionic liquids with different alkyl chain size in combination with various anions. Their results showed an inverse relationship between polarity and extraction efficiency, and a direct temperature dependency. They recommended $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ Imidazolium-based IL as a good choice due to superior selectivity and efficiency, in comparison to $[\text{TfO}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ and $[\text{PF}_6]^-$ anions with the same cation, but said that toxicity tests were still needed.

Cascon and collaborators [22] also pointed pyrrolidinium and imidazolium-based RTILs as common choices for ABE extraction studies. However, they suggested using phosphonium and ammonium-based RTILs since those presented better extractive properties, and lower production cost. He found out that, unfortunately, most ILs tested were toxic to *Clostridium acetobutylicum*, and only trihexyl (tetradecyl) phosphonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide was compatible with *Clostridium beijerinckii* but showed low partition coefficient, 1.10 only.

In another work, the use of 1-methyl-3-octylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide [23], with the same anion chosen by Ha and collaborators [24], presented high selectivity (over 3,000), but partition coefficients were between 1 and 2 [23,24]. Marciniak and coauthors [25] studied amide-based ionic liquids equilibrium in 1-butanol

aqueous solutions. They have built the ternary diagram for various IL but obtained low values for selectivity and distribution ratio compared to other IL presented in literature.

Zheng and coworkers [23] pointed out that the IL actually being studied by them either show high partition coefficients and low selectivity or vice-versa or have both high properties but are toxic to ABE fermenting microorganisms. Oleyl alcohol would still be the best nontoxic extractant so far, with a partition coefficient of 10 compared to other nontoxic extractants with values around 4. Their study evaluated the extractive capacity of two lactate esters, butyl lactate and 2-ethylhexyl lactate, for separating 1-butanol from an aqueous solution. Their equilibrium data showed promising results, with the partition coefficient varying from 4.46 to 10.29, and selectivity between 32.12 to 108.18, which was fairly high, considering the solvents nontoxicity.

2.2.3. Gas stripping

Gas stripping is a simple separation process, which can be employed to separate butanol from the ABE fermentation broth. The operation consists on bubbling a stripping gas into a liquid solution to remove the substances of interest dissolved in it by literally dragging them away. The stripping gas containing the extracted substances is then directed to a condenser where a concentrated solution is obtained. The gas stream now depleted in the substances of interest is recycled back to the feed solution to repeat the stripping process [4]. The stripping gas is usually nitrogen, but depending on the process, other gases, such as the ones produced by the fermenting microorganisms, e.g. carbon dioxide and hydrogen, are used, making the process simpler and cheaper [8].

This process has been explored mainly at the 1990, but new ways of making the process more efficient are still being studied recently [26,27]. The main advantages of gas stripping are its low cost, easy scaling up, no clogging or fouling problems, no harm to

culture and simple equipment employing. On the other hand, its productivity and yield are relatively low, compared to other processes, and recent works aim to increase performance, making the process economically worth [4].

Xue and collaborators [26] studied several variables to a gas stripping ABE operation, in order to elucidate how broth temperature, gas flow, butanol titer, temperature, cell density and cooling temperature would affect the performance of the separation. Aside from characterization, their system had a fibrous bed bioreactor which comprised of a cotton tower to reduce cell density, and an innovative two stage stripping to further enhance performance.

In their system, the substrate solution was fed to a tank with a spinner flask, which content was recirculated to the fibrous bed reactor for the fermentation to take place, concentrating the solution with ABE. CO₂/H₂ was pumped in the spinner flask to strip the ABE, and the concentrated gas mixture was recovered in a condenser and cold trap connected to the system. The condensate solution was then pumped to a first storage tank, which was the feed tank for the second stripping step. The solution in the first storage was pumped to a second tank, connected to another condenser and cold trap, where gas circulated again to re-strip ABE, and the second cold trap condensate was pumped to a second storage tank [26].

Regarding the butanol titer, it was observed that both stripping rate and selectivity increased with it, but only up to a certain point. At low concentrations, a high amount of water was removed, resulting in a poor condensate. The more butanol in the solution, the more of it was stripped. After reaching a concentration of 31 g.L⁻¹, performance was lost because of the strong butanol cohesion with water, enforcing coupled transport and decreasing selectivity. The temperature affected the process positively from 25 to 55°C, when butanol vapor pressure was increased. Higher temperatures showed a diluted

condensate, probably due to a bigger amount of water stripped. The cell density had a negative effect, since the solution became more viscous, compromising stirring, also because biomass can occupy bubbles surface, reducing space for butanol adhesion. The increase in gas flow rate from 0.8 to 1.6 L.min⁻¹ improved selectivity, but any higher than that decreased performance because more water was stripped away. Finally, reducing cold trap temperature improved selectivity, but under 0°C the improvement was due to frozen water in the tube walls, which would lead to clogging over extended operations.

The two-stage gas stripping could improve performance due to condensate phase separation, which made stripping much more effective. In Xue and collaborators' [26] work, a 515 g.L⁻¹ butanol condensate was obtained, and selectivity as high as 24.9 for butanol. They also pointed an energy cost of 15 MJ.kg⁻¹ butanol, compared to 79 MJ.kg⁻¹ for distillation, and 20-30 MJ.kg⁻¹ for other gas stripping studies. Obtaining such a concentrated condensate highly reduces the cost of further purification techniques.

Cai and coauthors [27] worked with gas stripping using sweet sorghum as raw products for feeding the system. They proposed a simple gas stripping process, where the fibrous bed bioreactor for cell immobilization, was replaced by sweet sorghum bagasse (SSB) pieces, added into the fermenter. According to then, the cotton tower had low mobility and poor mass transfer.

In their system, a substrate tank fed a flask with a spinner, which was used as the fermenter. Inside the flask, were added the sweet sorghum bagasse pieces, that made the role of the bioreactor for immobilizing cells. As fermentation advanced, the solution in the spinner flask got concentrated with ABE and gas was pumped into it to strip the solvents, being then captured in the condenser and cold trap connected to it [27].

The SSB system showed better performance than the control system (using a cotton tower as an immobilized fermenter), leaving less solvent in the fermenter, and resulting in a more concentrated condensate. This was explained due to bubble retention on SSB surface, increasing bubble residence time in the solution, allowing for more butanol adsorption, and SSB capacity to adsorb organics, probably bringing more butanol to the solid-gas interface, and enhancing the stripping. Also, the SSB promoted better homogenization of the solution. With intermittent gas stripping, the SSB system resulted in a condensate around 150 g.L⁻¹ butanol, and 250 g.L⁻¹ ABE, with an average productivity of 0.38 g.L⁻¹h⁻¹ and yield of 0.38 g.g⁻¹ of glucose [27].

In another work, Cai and coauthors [28] worked with the biorefinery concept, applying the sweet sorghum juice as the glucose source for microorganism and the bagasse as immobilizer for cells in a similar system. The main aspect was evaluating the viability of the sweet sorghum juice (SSJ) as a glucose source. Since it had many minerals, the use of mineral supplements for microorganism optimal performance was discarded, reducing the operational costs. In a continuous gas stripping fed batch operation, the SSJ/SSB system resulted in a condensate around 112.9 g.L⁻¹ butanol, and 166.5 g.L⁻¹ ABE, with productivity of 0.41 g.L⁻¹h⁻¹ and yield of 0.53 g.g⁻¹ of glucose. Results indicated some consequences, as an increase of organic acids concentration, but the process was still viable and stable for the *Clostridium acetobutylicum* 1201 strain used.

Wechgama and coauthors [29] studied other variables of the fermentation such as pH, nitrogen concentration and sugar concentration, for one of the possible microorganisms for ABE production, the *Clostridium beijerinckii*, to which these parameters had not been studied thus far. Also, they proposed to use urea as the nitrogen source alternatively to the expensive yeast extract. Their work reported that, similar to sweet sorghum juice, sugarcane molasses also has the necessary nutrients for proper microorganism activity,

lacking only nitrogen, successfully provided by low-price urea, producing results comparable to more expensive synthetic media. Their research also revealed optimal parameters of 0.81 g.L⁻¹ of urea for 40 g.L⁻¹ of sugar and initial pH of 6.5. Their system presented a butanol productivity of 0.29 g L⁻¹ h⁻¹ and 90.50% of glucose consumption.

2.2.4. Perstraction

Perstraction is a membrane separation technique similar to liquid-liquid extraction, where a semi-permeable membrane separates two solutions. This membrane will selectively allow the passage of the substance of interest, resulting in its concentrated solution. This method improves the liquid-liquid extraction, eliminating problems such as extractant toxicity to cells and emulsion formation, since the solutions do not have direct contact. These benefits come at the expense of a lower extraction rate, which depends on the flux across the membrane and fouling problems that compromise long continuous operations [8,15].

For butanol extraction, usually a hydrophobic membrane separates aqueous and organic phases, resulting in a butanol concentrated solution. Silicon membranes are a common choice, and extractants are the same of traditional LLE, i.e., oleyl alcohol and 1-decanol. Usual problems detected were membrane clog and fouling, and low flux through the membrane. A solution to reduce fouling usually involved microfiltration of the broth solution, causing productivity loss because of shearing effect on cells [4].

Recent works on perstraction ABE recovery are scarce, and the most cited work is that of Qureshi and Madox [30]. They have investigated the production of biobutanol from a concentrated lactose/whey permeate and recovery through perstraction using oleyl alcohol as extractant and a hydrophobic silicon membrane. The membrane module was tubular, with internal diameter of 3.92 mm and wall thickness of 0.4 mm [31]. Posterior

recovery was done through distillation since the difference in boiling points between oleyl alcohol and butanol made it viable. They obtained a successful system, in which fermentation proceeded for over 400 hours, ceasing due to lack of nutrients. Lactose was suited for use as substrate, being inhibitive only at 250 g.L⁻¹, but fermentation was possible with smaller amounts (227 g.L⁻¹). They provided the adequate amount of nutrients. They produced 98.97 g.L⁻¹ of ABE from 221 g.L⁻¹ Lactose, with a yield of 0.44 g.g⁻¹ and productivity of 0.21 g.L⁻¹ h⁻¹. The main problems pointed were the excess of acetone, since the membrane would remove butanol and ethanol faster. This acetone excess was documented in other works as a limiting factor [16]. Acetone was not detected in high amounts in the oleyl alcohol, but the causes were unknown. There were significant losses of solvents in the silicon tubes connecting the system and using metal connections to avoid that was suggested. Low flux through the membrane was also economically limiting, and better membranes would make the process more viable. Membranes with adsorptive qualities, such as hybrid silicalite membranes could present a solution [30].

2.2.5. Reverse osmosis

Reverse osmosis (RO) is a membrane separation technique, where pressure is applied to the target solution, making water pass through a semi permeate membrane, originating a diluted permeate and a concentrated phase [4]. Its parameters are flux, given in L.m⁻²min⁻¹, rejection and recovery, measured as shown in the Equations 3 and 4 below:

$$\%Recovery = \frac{\text{permeate flow rate}}{\text{feed flow rate}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\%Rejection = \frac{(\text{feed concentration} - \text{permeate concentration})}{\text{feed concentration}} \times 100\% \quad (4)$$

It is a relatively mature technique, widely used worldwide for water desalination, where over 99% rejection for NaCl and other substances present in seawater was reported [32]. This technique cannot be used for *in-situ* butanol separation, since the fermentation broth

is mostly aqueous. It has been used though, as an intermediate purification technique, partially dewatering the broth to make further recovery processes, as such as distillation, more effective [4,33]. In the case of ABE fermentation, the membrane choice for RO turns to be more complicated, once some of the traditional membrane material are soluble in acetone [15].

Garcia and coauthors [7] used polyamide membranes in a continuous butanol production system, employing RO to partially concentrate the fermentation broth. In their study, fermentation broth was directed to an ultrafiltration (UF) module, and the filtrate was submitted to RO. This was used to prevent fouling in the RO module. On the other hand, the UF membrane was quickly fouled, but a simple back flushing with an HCl and HNO₃ diluted solution restored the membrane to 95% efficiency. As for the RO performance, they reached values as high as 90% butanol recovery, but the highest rejection of 98% was perceived at 20-25% recovery. The main downside was the low flux, registered to be one third of the flux in model solutions.

Diltz and collaborators [32] worked on the post treatment of a fermentation broth for biohydrogen production mixed with a simulated kitchen waste. They analyzed the ethanol, butanol, acetic acid, lactic acid, oxalic acid and butyric acid separation performance by RO utilizing a polyamide composite membrane module. Rejection of butanol was greater than ethanol and less pressure sensitive. At 400 psig, butanol showed over 90% rejection, reaching 98% at 800 psig, whereas ethanol showed only 60% at 400 psig, raising to 78% at 800 psig. This difference was due to the small molecular size of ethanol. As for the recovery, water flux is strongly related to difference between the feed and the osmotic pressure, so the recovery values increased with pressure difference, reaching 35% at 800 psig. Also, it was pointed that in most cases, rejection for one

component is higher when it is in the broth or mixture than when analyzed separately, probably due to intermolecular interactions.

A patent was registered for obtaining high purity butanol from a butanol solution. It requires an already nanofiltered broth, which is sent to a RO module, and a solution containing around 80% butanol is recovered [34].

2.2.6. Pervaporation

Pervaporation is a membrane separation process for liquid solutions [35,36]. The substance with higher affinity for the membrane material is preferentially sorbed, then diffuses through the film, being finally desorbed on the other side. As a result of pressure and/or temperature difference across the membrane, the permeate will be a gaseous solution enriched in the components of interest, whereas the retentate gets poorer in the same components [37]. The gas mixture is then cooled and recovered in liquid phase. The power source is the chemical potential difference, usually induced by low pressure on the permeate side of the membrane [38]. This pressure is provided by using a vacuum pump or a carrier gas. A simple scheme of the process is presented in Figure 1.

[FIGURE 1]

2.2.6.1. Theory

The transport through dense membranes such as those employed in pervaporation, is assumed to happen in a sequence of steps. First, there is a solubilization or sorption of the penetrating substance molecules in the membrane surface at the feed side. Then, the molecules diffuse across the membrane to the other side, at the permeate side surface, where they desorb. This model is called solution-diffusion model [36,39,40].

The sorption step is related to the thermodynamic aspect of the process, involving the incorporation of the permeating specie into the polymer, whereas the diffusion is related to kinetic aspects, since it is a matter of mobility in the polymeric matrix.

The solubility of a gas in a polymer depends on its temperature, as well as the mobility of the polymer chains. It is important to notice that variations in temperature result in different effects. An increase in temperature results in higher mobility for the polymer chains, but also, it diminishes the condensability of the permeating gas. By assuming a linear relationship between the concentration C in the polymer and the partial pressure of the gas, p , it results in Equation 5:

$$C = S \cdot p \quad (5)$$

Where S is the solubility or sorption coefficient. The relation between sorption coefficient and temperature usually follows the Arrhenius law (Equation 6):

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (6)$$

Where S_0 is a constant, T is the temperature, R is the gas constant, and ΔH_s is the solution heat, which is a sum of condensation and mixture heats.

The diffusion through a polymeric membrane can be described by Fick law. Admitting steady-state, for a membrane of thickness l , the equation can be integrated for the conditions (Equation 7):

$$J_i = -D \frac{\partial C}{\partial X} = D \frac{(C_1 - C_2)}{l} \quad (7)$$

Where J_i is the flux through the membrane for component i and D is the diffusion coefficient.

Gas transport of a component i can then be expressed as a product of permeability and the partial pressure difference across the membrane (Equation 8) so flux can also be defined as:

$$J_i = \frac{P_i^G}{l} (p_i^0 - p_i) \quad (8)$$

Where P_i^G is the gas permeability of component i , l is the membrane thickness, p_i^0 is the pressure of component i in the membrane feed side, and p_i is the partial pressure of the component i in the permeate side of the membrane. Permeability can be defined as the result of both steps of sorption and diffusion, represented by Equation 9:

$$P = S \cdot D \quad (9)$$

In practical terms, pervaporation performance is measured by the flux through the membrane, “ J_i ”, also defined by Equation 10:

$$J_i = \frac{m}{At} \quad (10)$$

Where m is the permeate mass that goes through the membrane, A is membrane area and t is the operating time.

Total and partial flux are usually expressed in $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Membrane selectivity is also an important parameter, and it is represented by two dimensionless factors. The α and β parameters are called selectivity factor and enrichment factor, respectively, by the Terminology Commission of the European Society of Membrane Science and Technology [37]. They are obtained from the feed and permeate compositions, as represented by Equations 11 and 12.

$$\alpha = \frac{c'_a/c'_b}{c_a/c_b} \quad (11)$$

$$\beta = \frac{c'a}{ca} \quad (12)$$

Where C_a and $C'a$ are the selected component concentration in the feed and permeate respectively, and C_b and $C'b$ the rejected component concentration in the feed and permeate respectively.

It is also common for authors to use the Pervaporation Separation Index (PSI), given by Equation 13 as follows:

$$PSI = J(\alpha - 1) \quad (13)$$

There are some controversial problems in expressing pervaporation results, since many authors use different terms for doing so. The selectivity factor α , is also called separation factor, and it is used, together with the flux J , as the main alternative for expressing results. However, Baker and co-workers [40] have proposed a different way of presenting pervaporation data, since flux and separation factor as described above are not related to the driving force or membrane thickness, both factors that, if changed, result in strong performance alterations. Instead, they proposed the use of permeability, as in gas separation, permeance, which is the permeability normalized by membrane thickness (P_i^G/l) and the selectivity α_{ij} , the ratio between two permeabilities or permeances, represented by equation 14.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^G}{P_j^G} = \frac{P_i^G/l}{P_j^G/l} \quad (14)$$

Obtaining permeability is not an easy matter. The partial pressure p_i is easily obtained knowing the permeate side total pressure and composition, but the feed side pressures are the problem. To calculate then more accurately, resources as computer simulation programs are required, as well as an adequate state equation. For this reason, probably, many researchers choose to work with flux and separation factors.

2.2.6.2. Latest finds

Pervaporation is commercially utilized in two main processes: dehydration of concentrated ethanol solutions and removal of volatile organic compounds (VOC) from water. In the first, most commonly studied application, feed solution contains about 10%wt water and after separation, solutions containing over 99%wt ethanol are obtained. Since it does not depend on heating, pervaporation can efficiently deal with azeotropic solutions, providing a better option than azeotropic distillation, which has a prohibitive cost [36-38].

The efficiency of the pervaporation process depends on the affinity of the selected membrane material and the component of interest for separation and the selectivity of the membrane towards that chosen substance. Several studies have been performed to separate 1-butanol from synthetic ABE solutions or fermentation broths. Materials of choice include polymeric and ceramic membranes, which show good thermal and chemical resistances, and the real challenge is to improve membrane selectivity while maintaining appreciable flux [41].

Various polymeric materials have been tested in this process, amongst them poly(tetrafluoroethylene) (PTFE), polypropylene (PP), and poly(dimethyl siloxane) (PDMS). The last one showed promising results, being highly hydrophobic, thermally, chemically and physically stable, aside from having a low cost [42]. Ahead, we have listed some of the recent works involving the separation of butanol from model solutions and from fermentation broths, along with some of their findings and considerations.

Jee and Lee have investigated the performance of composite membranes composed of an asymmetric layer of polyvinylidene fluoride (PVDF) support, an active layer of polydimethylsiloxane (PDMS), and a third layer of phenyltrimethoxysilane (PhTMS).

The last component was pointed by the authors as having good affinity with 1-butanol, hence it was added to improve selectivity. A membrane containing only PDMS and PVDF was also tested for comparison. They submitted the membranes to pervaporation of an ABE model solution and to a fermentation solution. They have obtained good results regarding the effect of their PhTMS extra layer. The total flux ranged from 159.64 to 261.4 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, and the separation factor increased from 43.11 to 46.82, which is not a very high advance, but the increase in flux was indeed significant [41].

In another study, Jee and collaborators [43] have tested PVDF/PDMS membranes with Fe(II) and Co(II) metal complexes adhered to the PVDF membranes. In the referred work, it was pointed that the metal complexes which keep a neutral form, can occasionally assume the ionic form, which contributes to a polymer chain slightly more polarized, increasing its affinity to polar substances, such as alcohols. Hence, PDMS/PVDF/Fe(II) and Co(II) membranes were tested in pervaporation. The tests were made with a butanol/water solution containing 3% wt butanol. The results pointed higher sorption in the metal complex membranes compared to control ones, what would mean higher flux for those membranes. As expected, they have obtained a total flux of 331.84 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and separation factor of 42 for the metal complex (Fe), compared to 233.33 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and 44 for the unaltered membranes.

Dubreuil and coworkers [44] studied the performance of a poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PTMSP) membrane in a pervaporation test with fermentation broth as feed, in comparison to commercial PDMS. Their goals were also to try solving fouling problems observed with similar membranes in other works. The membrane also had silica in its matrix to increase free fraction volume. The results showed a separation factor of 40 in the beginning, which reduced to around 20 for the first 140 hours, then it gradually dropped to 10 at 200 hours, due to fouling. Flux starts close to 5 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, dropping to

2.5 and then $1.5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. They identified butyric acid, long chain fatty acids and stearic acid as main fouling agents. A solution proposed was to introduce a nanofiltration step to remove fouling agents, which resulted in stable performance with a separation factor of 27.5 for 1-butanol.

Li and co-workers [42] prepared a three-layered membrane, composed of one dense PDMS active layer, and two polyethylene others with high porosity as support, to separate an aqueous butanol solution by pervaporation. For a 2%wt butanol feed, at 37°C , a total flux of $132 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ was obtained, with a separation factor of 32. They have noticed that an increase in the width of the PDMS layer increased the separation factor, at the cost of a decrease in flux. Also, adding the PE layers increased the PV performance for 1-butanol, increasing flux from 10 to 20-30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, and separation factor 40 to 50, in comparison with PDMS alone.

Liu and collaborators [45] studied a mixed matrix membrane containing PDMS and ceramic fillers due to their microporous structure, and evaluated factors such as temperature, feed concentration and flow, for butanol/water solutions. They have obtained a total flux of $457 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, with a separation factor of 26.1 for 40°C and 1% wt butanol feed solution.

The same membrane performance was tested in a different work in PV with a fermentation broth as feed [46]. It was obtained an average flux of $670 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ for a 4.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ butanol feed concentration, and separation factor of 16.7. They have used an average value for flux due to fluctuations in the measurement caused by membrane fouling. Despite that, the membrane could be easily recovered afterwards by washing with water, and its performance was properly restored.

Yen and co-workers [47] studied the effect of adding carbon nanotubes (CNT) to a poly-ether-block-amide (PEBA) film. They have tested membranes without filler, with 5 and 10% wt of carbon nanotubes in a PV with the fermentation broth as feed. The best membrane was the one with a 5% wt of carbon nanotubes, showing flux of $16 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, and separation factor of 19. It was suggested that nanotubes in excess would fill in portions of the free volume in the PEBA matrix, reducing performance.

Borisov and co-workers [48] studied the behavior of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (PTMSP) membranes, filled with 1 to 3% wt of poly(dimethylsilmethylene) (PDMSM), a soft, elastomeric polymer, in PV of 1-butanol/water solutions. They noticed that the PDMSM caused an increase in total flux of 75% and in separation factor of 67%, in comparison with PTMSP alone. 30 μm membranes filled with 2% PDMSM showed a flux of $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and separation factor of 128 for 2% wt butanol feed solutions at 25°C .

Zhou and co-workers [49] used a PDMS membrane filled with a high silicalite-1 content of 65% wt, for separation of ABE diluted solutions by pervaporation. They have studied the variables temperature, pressure, feed composition and concentration, utilizing binary solutions and the ABE solution. Their best condition yielded butanol flux of $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ for 35°C and 1% wt butanol aqueous feed solution.

Li and collaborators [50] developed a PEBA-coated ceramic hollow fiber membrane, optimized by controlling parameters as such as PEBA viscosity and concentration. Their novel membrane was obtained by dip coating the ceramic hollow fiber into a PEBA solution. The membrane was tested in 1% wt butanol/water aqueous solutions as feed for PV tests. Their best condition yielded a high total flux of $4196 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, with a separation factor of 21 for the feed temperature of 60°C , with over 200 h of stable operation, but at

the 25°C, it still showed considerable efficiency, with total flux of 891, and separation factor around 15.

Liu, Dong and co-workers [51] developed and explored the effect of proper packing of a PDMS/ceramic hollow fiber (HF) membrane for recovery of biobutanol from fermentation broth. The same group had developed the process for dip-coating the ceramic HF into a PDMS/n-heptane solution, and optimal packing conditions were investigated [52]. A module with 7 bundles of HF membranes packed resulting in 560 m².m⁻³ was obtained, showing stable performance over 120 h of work with total flux around 1000 g.m⁻².h⁻¹, and separation factor of 22.2 for butanol, operating at 40°C.

Rom and co-workers [53] investigated the performance of a polyoctylmethyl siloxane (POMS) membrane with a support layer of polyacrylonitrile (PAN) in pervaporation with conditions of feed concentration between 0.5 and 1.5% wt, and temperatures from 25 to 50°C. For a binary butanol/water solution, they found out an increase in butanol selectivity for increasing temperature. The reason is the swelling effect, which increases all molecules diffusion, and since butanol is preferred over water, this results in higher selectivity. The best selectivity was 2.1 at 55°C feed temperature and 1.3 wt% butanol in feed. For the butanol/acetone solution, it was observed a positive flux coupling, which increased butanol flux in 15%. This was explained by the high affinity between acetone and the membrane, which swelled more, increasing overall flux. However, in a test with the ABE quaternary solution, no such effect occurred for ethanol, indicating its lower affinity for the POMS. In a test with a pre-filtered, microorganism-free fermentation broth, the membrane successfully separated ABE, even holding off the other components, like acetic acid, lactic acid and glucose. On the other hand, they have observed a degradation of the membrane in posterior runs, where the same flux and selectivity for the binary solution were lower.

Shin and collaborators [54] studied a polystyrene-*b*-polydimethylsiloxane-*b*-polystyrene (SDS) triblock copolymer membrane to separate ABE from the fermentation broth. The idea was to improve mechanical properties of the classic PDMS membranes by adding rigid polystyrene blocks, resulting in the 3-block copolymer. They have produced very thin membranes (2 μm), that were compared to commercial state-of-art PDMS membranes. In the binary solution test, the SDS membrane had flux of $420 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and separation factor of 24 for butanol, against the $170 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and 16 of the pure PDMS. In the pervaporative continuous fermentation test, they have obtained $220 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ for butanol and separation factor of 21, much higher than the $110 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and 14 for PDMS.

Yin and co-workers [55] studied the performance of a mixed matrix membrane of PDMS filled with zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), a subgroup of metal organic frameworks, which are nanoporous crystalline hybrid materials. They have tested the filler concentration from 0 to 40% wt, in binary solutions of ethanol/water and butanol/water. One interesting subject they have reported is that the addition of certain fillers might poison the platinum catalyst for crosslinking PDMS, so they verified the effect of their ZIF solution components separately by adding them in the PDMS solution. Their best membrane was the one loaded with 40% ZIF, reaching a selectivity of 0.81 for ethanol/water and separation factor around 12, and 5.64 selectivity for 1-butanol, with a separation factor as high as 70, both for 2% feed solutions, at 60°C .

Wang and collaborators [56] also tested MMM of PDMS filled with ZIF-7, a type of zeolitic imidazolate frameworks. They have investigated the pervaporation performance of the membrane to separate 1-butanol from an aqueous solution, and addressed temperature, feed composition and filler percentage variations. Firstly, they observed an adequate dispersion of the ZIF-7 nanoparticles into the membrane matrix. The increase in temperature improved the separation factor until 60°C , then it reduced efficiency. That

was explained by the duality of the sorption-diffusion theory, as an increase in temperature would benefit the diffusion process, but decrease sorption, which, according to the authors, would be the more influential mechanism for this part of the process. The filler loading was tested from 0 to 40 %wt, but like temperature, separation was improved until 20%wt, then reduced performance. In this case, the reason was that the loading increased free volume in the membrane, and since ZIF-7 had high affinity for 1-butanol, its presence increased butanol flux. But over 20%wt, defects in the matrix appeared, opening space for water, which is smaller than butanol, to pass through, decreasing the separation factor. Increasing feed concentration would increase total flux, perhaps due to raising driving force, but no change in separation factor was observed. Their optimal condition was for the 20% filled membrane, with total flux and separation factor were $1689 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ and 66, respectively.

Azimi and coworkers [57] tested mixed matrix membranes of PDMS filled with active carbon nanoparticles for separation of butanol from aqueous solutions. They have observed an increase in performance for the activated carbon filled membranes, in comparison to the pure PDMS. Their best condition was a separation factor of 25.2 and total flux of $44.5 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, at 57°C for a feed solution of 0.5% wt of butanol.

Gonçalves and collaborators [58] investigated the use of carbon activated-loaded PDMS membrane for the removal of ABE from aqueous solutions. The result for 1 wt% of the filler, at 55°C , revealed a flux of $45 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ and separation factor of 370.

In another approach, Mao and coworkers [59] prepared ZIF-8 capped halloysite nanotubes dispersed in PDMS, aiming to combine the high adsorption selectivity of MOF to organics and the good channels of the nanotubes for the increase in permselectivity. The results showed separation factor for butanol of 61.3 and permeate flux of $683 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, at 40°C and 1 wt% of the alcohol in feed stream.

Some of the recent works in separation of butanol from model solutions and ABE fermentation broths are listed in Tables 1 and 2.

For aqueous solutions, Wang and coworkers [56] achieved a high flux of $1689 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ with a good separation factor of 66, but at 60°C , which might be prohibitive for usual microbial strains for in-situ extraction, mostly operating at 37 to 40°C . At this temperature, their membrane performance falls considerably. For fermentative broths, Shin and collaborators [54] have gotten a significant flux of $1634 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, with a separation factor of 22, similar to other works, and could get over 100h of continuous operation, not relating fouling problems to the extent of the test.

[TABLE 1]

[TABLE 2]

3. CONCLUSION

The search for renewable energy sources is a topic of great interest all over the world. Butanol, as a biofuel, has been highlighted for its superior properties, and high versatility in the biorefinery context. As a result, intense research is aiming to improve performance of butanol fermentation route. The main challenge of this process is to increase production, since butanol is toxic for the microorganisms that ferment it. This work reviewed some of the methods of obtaining butanol from the fermentation broth, as such as adsorption, liquid-liquid extraction, gas stripping, reverse osmosis, pervaporation and pervaporation. Amongst these, pervaporation seems to be the most promising one, presenting low cost, no toxicity to microorganism and energy efficiency compared to other methods. Also, a reasonable number of recent works in the field choose this method

to try to improve separation performance of butanol. For pervaporation, as observed in the works reported, there are many parameters that affect performance in butanol separation, such as membrane material, thickness, filler, support layer and layout, temperature and feed concentration. Special attention is needed to evaluate membrane behavior in the presence of microbial cells, to make the system viable for long operating times, observing the effects of fouling and how to prevent or avoid it. Even though several improvements have been made in the area, more investigation is needed to develop a more efficient setup for separating butanol from fermentation broths.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors thank Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior, CAPES, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, and Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, for the support to this research.

REFERENCES

- [1] Harvey BG, Meylemans HA, The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies. *J Chem Technol Biotechnol*, **86** :2-9 (2010). <https://doi.org/10.1002/jctb.2540>
- [2] Kumar M and Gayen K, Developments in biobutanol production: New insights. *Applied Energy*, **88** :1999-2012 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.055>
- [3] García V, Pakkila J, Ojamo H, Muurinen E and Keiski RL, Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15** :964-980 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.008>
- [4] Abdehagh N, Tezel FH and Thibault J, Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. *Biomass and bioenergy*, **60** :222-246 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.10.003>
- [5] Elfasakhany A, Performance and emissions of spark-ignition engine using ethanol–methanol–gasoline, n-butanol–iso-butanol–gasoline and iso-butanol–ethanol–gasoline blends: A comparative study. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, **19** :2053-2059 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2016.09.009>
- [6] Siwale L, Kristóf L, Adam T, Bereczky A, Penninger A, Mbarawa M and Andrei K, Performance Characteristics of n-Butanol-Diesel Fuel Blend Fired in a Turbo-Charged Compression Ignition Engine. *Journal of Power and Energy Engineering*, **1** :77-83 (2013). <http://dx.doi.org/10.4236/jpee.2013.15013>

- [7] Garcia A, Lannotti EL and Fischer JL, Butanol fermentation liquor production and separation by reverse-osmosis. *Biotechnology and Bioengineering*, **28** :785-791 (1986). <https://doi.org/10.1002/bit.260280603>
- [8] Ezeji TC, Qureshi N and Blaschek HP, Bioproduction of butanol from biomass: from genes to Bioreactors. *Current Opinion in Biotechnology*, **18** :220-227 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.04.002>
- [9] Gabriel CL and Crawford FM, Development of the Butyl-Acetic Fermentation Industry. *Industrial and engineering chemistry*, **22** :1163-1165 (1930). <https://doi.org/10.1021/ie50251a014>
- [10] Abdehagh N, Tezel FH and Thibault J, Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds. *Adsorption*, **19** :1263-1272 (2013). <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-013-9566-8>
- [11] Marcano JGS and Tsotsis TT, Catalytic Membranes and Membrane Reactors. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2002.
- [12] Butt H, Graf K and Kappl M, Physics and Chemistry of Interfaces. Weinheim, Baden-Württemberg, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2003.
- [13] Ghaedi AM and Vafaei A. Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **68** :788-807 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.015>
- [14] Matsuo H, The art of separation and adsorption: Historical review of apheresis in Japan. *Transfusion and Apheresis Science*, **56** :646-648 (2017). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28927700>
- [15] Oudshoorn A, Wielen LAM and Straathof AJJ, Assessment of Options for Selective 1-Butanol Recovery from Aqueous Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48** :7325-7336 (2009). <https://doi.org/10.1021/ie900537w>
- [16] Xue C, Liu F, Xu M, Tang I, Zhao J, Bai F and Yang S, Butanol production in acetone-butanol-ethanol fermentation with in situ product recovery by adsorption. *Bioresource Technology*, **219** :158-168 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.111>
- [17] Castellan G, Physical Chemistry. Reading, Massachusetts, USA: Addison-Wesley Pub. Co; 1971.
- [18] Levario TJ, Dai M, Yuan W, Vogt BD and Nielsen DR, Rapid adsorption of alcohol biofuels by high surface area mesoporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **148**:107-114 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.001>
- [19] Gao C, Wu J, Shi Q, Ying H and Dong J, Adsorption breakthrough behavior of 1-butanol from an ABE model solution with high-silica zeolite: Comparison with zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8). *Microporous and Mesoporous Materials*, **243** :119-129 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.009>
- [20] Eckert G, Schugerl K, Continuous acetone-butanol production with direct product removal. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **27** :221-228 (1987). <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00252922>
- [21] Groot WJ, Soedjak HS, Donck PB, Lans RGJMV, Luyben KCAM, Timmer JMK, Butanol recovery from fermentations by liquid-liquid extraction and membrane solvent extraction. *Bioprocess Engineering*, **5** :203-216 (1990). <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00376227>
- [22] Cascon HR, Choudhari SK, Nisola GN, Vivas EL, Lee D and Chung W, Partitioning of butanol and other fermentation broth components in phosphonium and ammonium-based ionic liquids and their toxicity to solventogenic clostridia. *Separation and*

- Purification Technology*, **78** :164-174 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.041>
- [23] Zheng S, Cheng H, Chen L and Qi Z, Feasibility of bio-based lactate esters as extractant for biobutanol recovery: (Liquid + liquid) equilibria. *J Chem Thermodynamics*, **93** :127-131 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.10.003>
- [24] Ha SH, Mai NL and Koo Y, Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid–liquid extraction. *Process Biochemistry*, **45** :1899-1903 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.03.030>
- [25] Marciniak A, Wlazlo M and Gawkowska J, Ternary (liquid + liquid) equilibria of {bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide based ionic liquids + butan-1-ol + water}. *J Chem Thermodynamics*, **94** :96-100 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.11.002>
- [26] Xue C, Du C, Sun J, Chen L, Gao S, Yua M, Yang S and Bai F, Characterization of gas stripping and its integration with acetone–butanol–ethanol fermentation for high-efficient butanol production and recovery. *Biochemical Engineering Journal*, **83** :55-61 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.12.003>
- [27] Cai D, Chang Z, Gao L, Chen C, Niu Y, Qin P, Wang Z and Tan T, Acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation integrated with simplified gas stripping using sweet sorghum bagasse as immobilized carrier. *Chemical Engineering Journal*, **277** :176–185 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.101>
- [28] Cai D, Wang Y, Chen C, Qin P, Miao Q, Zhang C, Li P and Tan T, Acetone–butanol–ethanol from sweet sorghum juice by an immobilized fermentation-gas stripping integration process. *Bioresource Technology*, **211** :704-710 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.155>
- [29] Wechgama K, Laopaiboon L and Laopaiboon P, Enhancement of batch butanol production from sugarcane molasses using nitrogen supplementation integrated with gas stripping for product recovery. *Industrial Crops and Products*, **95** :216-226 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.012>
- [30] Qureshi N, Maddox IS, Reduction in butanol inhibition by perstraction: Utilization of concentrated lactose/whey permeate by *clostridium acetobutylicum* to enhance butanol fermentation economics. *Food and Bioproducts Processing*, **83** :43-52 (2005). <https://doi.org/10.1205/fbp.04163>
- [31] Qureshi N, Maddox IS and Friedl A, Application of Continuous Substrate Feeding to the ABE Fermentation: Relief of Product Inhibition Using Extraction, Perstraction, Stripping, and Pervaporation. *Biotechnology Progress*, **8** :382-390 (1992). <https://doi.org/10.1021/bp00017a002>
- [32] Diltz RA, Marolla TV, Henley MV and Li L, Reverse osmosis processing of organic model compounds and fermentation broths. *Bioresource Technology*, **98** :686-695 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.01.022>
- [33] Bharathiraja B, Jayamuthunagai J, Sudharsanaa T, Bharghavi A, Praveenkumar R, Chakravarthy M and Yuvaraj D, Biobutanol – An impending biofuel for future: A review on upstream and downstream processing techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **68** :788-807 (2017). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116306670>
- [34] Kujawska A, Kujawski J, Bryjak M and Kujawski W, ABE fermentation products recovery methods - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **48** :648-661 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.028>
- [35] Jiang LY, Wang Y, Chung T, Qiao XY and Lai J, Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation. *Progress in Polymer Science*, **34** :1135-1160 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.001>

- [36] Baker RW, Membrane Technology and Applications. 2nd Ed. Menlo Park, California, USA: John Wiley & Sons, Ltd; 2012.
- [37] Néel J, Pervaporation. In: Noble RD and Stern SA (eds), *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, v.2., chapter 5, New York, USA, Elsevier; 1995.
- [38] Mulder M, Basic Principles of Membrane Technology. Enschede, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1996.
- [39] Habert AC, Borges CP, Nobrega R, Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda; 2006.
- [40] Baker R, Wijmans JG, Huang Y, Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. *Journal of Membrane Science*, **348** :346-352 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.022>
- [41] Jee KY, Lee YT, Preparation and characterization of siloxane composite membranes for n-butanol concentration from ABE solution by pervaporation. *Journal of membrane science*, **456** :1-10 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.061>
- [42] Li S, Srivastava R and Parnas RS, Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri layer PDMS composite membrane. *Journal of Membrane Science*, **363** :287-294 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.042>
- [43] Jee KY, Kim M and Lee YT, The effect of metal complex on pervaporation performance of composite membrane for separation of n-butanol/water mixture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **44** :155-163 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.022>
- [44] Dubreuil MFS, Vandezande P, Hecke WHSV, Porto-carrero WJ and Dotremont CTE, Study on ageing/fouling phenomena and the effect of upstream nanofiltration on in-situ product recovery of n-butanol through poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] pervaporation membranes. *Journal of Membrane Science*, **447** :134-143 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.032>
- [45] Liu G, Hou D, Wei W, Xiangli F and Jin W, Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19** :40-44 (2011). [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60174-9](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60174-9)
- [46] Liu G, Wei W, Wu H, Dong X, Jiang M and Jin W, Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation–PV coupled process. *Journal of Membrane Science*, **373** :121-129 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.042>
- [47] Yen H, Chen Z and Yang I, Use of the composite membrane of poly(ether-block-amide) and carbon nanotubes (CNTs) in a pervaporation system incorporated with fermentation for butanol production by *Clostridium acetobutylicum*. *Bioresource Technology*, **109** :105-109 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.017>
- [48] Borisov IL, Malakhov AO, Khotimsky VS, Litvinova EG, Finkelshtein ES, Ushakov NV and Volkov VV, Novel PTMSP-based membranes containing elastomeric fillers: Enhanced 1-butanol/water pervaporation selectivity and permeability. *Journal of Membrane Science*, **466** :322-330 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.037>
- [49] Zhou H, Su Y, Chen X and Wan Y, Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes. *Separation and Purification Technology*, **79** :375-384, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.026>
- [50] Li Y, Shen J, Guan K, Liu G, Zhou H and Jin W, Peba/ceramic hollow fiber composite membrane for high-efficiency recovery of bio-butanol via pervaporation.

- Journal of Membrane Science*, **510** :338-347 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.03.013>
- [51] Liu D, Liu G, Meng L, Dong Z, Huang K and Jin W, Hollow fiber modules with ceramic-supported PDMS composite membranes for pervaporation recovery of bio-butanol. *Separation and Purification Technology*, **146** :24-32 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.029>
- [52] Dong Z, Liu G, Liu S, Liu Z and Jin W, High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery. *Journal of Membrane Science*, **450** :38-47 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.039>
- [53] Rom A and Friedl A, Investigation of pervaporation performance of POMS membrane during separation of butanol from water and the effect of added acetone and ethanol. *Separation and Purification Technology*, **170** :40-48 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.030>
- [54] Shin C, Baer ZC, Chen XC, Ozcam AE, Clark SD and Balsara NP, Block copolymer pervaporation membrane for in situ product removal during acetone–butanol–ethanol fermentation. *Journal of Membrane Science*, **484** :57-63 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.005>
- [55] Yin H, Lau CY, Rozowski M, Howard C, Xu Y, Lai T, Dose ME, Lively RP and Lind ML, Free-standing ZIF-71/PDMS nanocomposite membranes for the recovery of ethanol and 1-butanol from water through pervaporation. *Journal of Membrane Science*, **529** :286-292 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.006>
- [56] Wang X, Chen J, Fang M, Wang T, Yu L and Li J. ZIF-7/PDMS mixed matrix membranes for pervaporation recovery of butanol from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, **163** :39-47 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.040>
- [57] Azimi H, Tezel HF, Thibault J, Effect of embedded activated carbon nanoparticles on the performance of Polydimethylsiloxane (PDMS) membrane for pervaporation separation of butanol. *J Chem Technol Biotechnol*, **92** :2901-2911 (2017).
<https://doi.org/10.1002/jctb.5306>
- [58] Gonçalves BJA, Cren EC, Windmüller D, Figueiredo KCS, Activated Carbon-Loaded Polydimethylsiloxane Membranes for the Pervaporation of 1-Butanol from Aqueous Solutions. *Mat Res*, **22**: e20180573 (2019). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0573>
- [59] Mao H, Li SH, Zhang AS, Xu LH, Lu JJ, Zhao, ZP, Novel MOF-capped halloysite nanotubes/PDMS mixed matrix membranes for enhanced n-butanol permselective pervaporation. *J Memb Sci*, **595**: 117543 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117543>

Table 1 - Pervaporation data for several butanol separation works from aqueous solutions. In the feed solution line, A, B, E and W stand for acetone, butanol, ethanol and water, respectively.

Membrane material	Membrane thickness (μm)	Total flux ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Butanol flux ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Separation factor for butanol	Feed solution	Feed concentration (%wt)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Permeability (butanol) ($\text{kgmole}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Reference
PDMS/PE	65	95	20	34	B/W	1	37	$4.93\text{E}-13$ ($\text{kgmole}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	[42]
PDMS/ceramic filler	10	457	-	26.1	B/W	1	40	-	[45]
PTMSP/PDMSM	30	120	-	-	B/W	2	25	-	[48]
PEBA/Ceramic HF	3.5	891	-	15	B/W	1	25	-	[50]
PDMS/PVDF-Fe	10	331.84	-	42	B/W	3	30	-	[43]
PDMS/ZIF-7	20	1689	-	66	B/W	1	60	-	[56]
PDMS/ZIF	100-300	-	-	70	B/W	2	60	123,000Barrer	[55]
PDMS/AC	310-365	44.5	-	25.2	B/W	0.5	57	$9.49\text{E}-7$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$	[57]
PTMSP/PVDF	5	270	-	27.5	ABEW	1.5	50	-	[44]
PVDF/PDMS/PhTMS	10	261.4	83.93	46.82	ABEW	1	30	-	[41]

PDMS/AC	220	45	-	370	ABEW	2	55	-	[58]
ZIF-8/HNT/PDMS	12.2	683	-	61.3	B/W	1	40	-	[59]

Table 2 - Pervaporation data for several butanol separation works from fermentation broths.

Microorganism	Membrane material	Membrane thickness (μm)	Total flux ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Butanol flux ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Separation factor for butanol	Feed solution	Feed concentration (%wt)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reference
<i>Clostridium acetobutylicum</i> XY16	PDMS/Ceramic filler	10	670	48.2	20.6	Broth	0.75	37	[46]
<i>Clostridium acetobutylicum</i> BCRC 10639	PEBA/CNT	50	147	-	18	Broth	-	37	[47]
<i>Clostridium acetobutylicum</i> XY16	PDMS/ Ceramic HF	10	1000	200	22.2	ABE Broth	2	40	[51]
<i>Clostridium acetobutylicum</i> ATCC824	SDS	2	1634	220	21	Broth	-	37	[54]

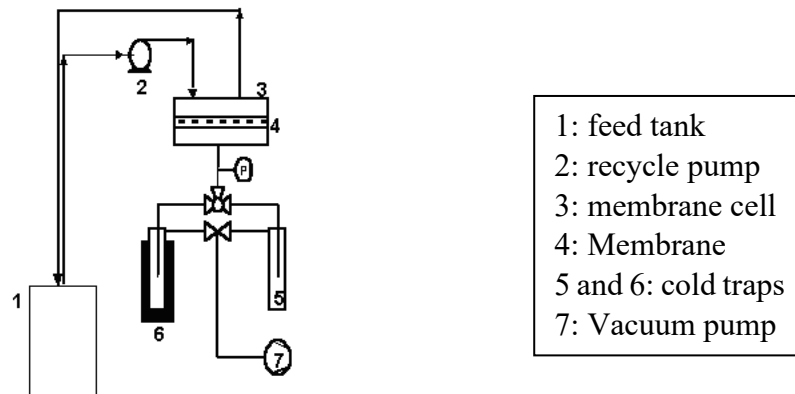


Figure 1: Typical lab-scale pervaporation system.

Anexo 2:

ADSORPTION OF BUTANOL IN ACTIVATED CARBON FOR THE DEVELOPMENT OF MIXED MATRIX MEMBRANES

GONÇALVES, B.J.A.¹, CREN, E. C.¹, FIGUEIREDO, K.C.S.¹

¹ Universidade Federal de Minas Gerais - E-mail para contato do autor apresentador: arcanjojoe@gmail.com

INTRODUCTION

Currently, society has sought to meet the demand for energy and raw materials in all sectors of industry, in a sustainable way. In this context, biofuels are a remarkable option. Amongst them, biobutanol, produced by fermentation, has stood out for its potential as a biofuel and for being useful in many industrial applications (HARVEY & MEYLEMANS, 2010).

Biobutanol is produced through a process known as ABE fermentation, in which microorganisms, typically *C. acetobutylicum* and *C. beijerinckii*, produce 1-butanol, acetone, and ethanol in a 6:3:1 mass fraction ratio. The production of biobutanol with this method is limited because the products are toxic to the microorganisms, preventing their growth (ABDEHAGH et al., 2013).

To separate biobutanol from the fermentative broth, pervaporation is a membrane separation technique for liquid solutions, and it is one of the most efficient methods for the ABE system (ABDEHAGH et al., 2014). Figure 1 presents a simple scheme of the pervaporation process.

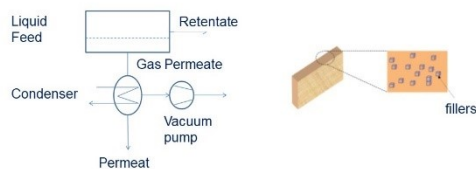


Figure 1 – Pervaporation simplified scheme. Figure 2 – Mixed matrix membrane structure.

In pervaporation, the substance with higher affinity for the membrane material is preferentially sorbed, then diffuses through the film, being finally desorbed on the other side. As a result of pressure and/or temperature difference across the membrane, the permeate will be a gaseous solution enriched in the components of interest, whereas the retentate gets poorer in the same components. The gas mixture is then cooled and recovered in liquid phase. The efficiency of the pervaporation process depends on membrane affinity to the desired component, and mixed matrix membranes (MMMs) which combine different materials properties (a matrix material and a filler) have been used to improve performance. Figure 2 is a simple representation of a MMM structure. For a filler, the activated carbon consists of a porous carbonaceous material that has a high adsorption capacity, coming from its high surface area, being a well-known adsorbent (ABDEHAGH et al., 2014). Adsorption is a surface phenomenon in which a material, called adsorbate, adheres to the surface of another material, the adsorbent, due to an energy imbalance. Depending on interaction type, the formation of one or more layers of adsorbate can be observed, as shown in Figure 3 (THOMMES et al., 2015). In this work, the adsorption of butanol in activated carbon was studied to gain knowledge of the process and improve its performance.

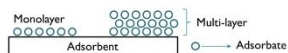


Figure 3 – Adsorption scheme.

MATERIALS AND METHODS

The AC was previously milled and passed through a 38 μm screen, then dried for 1 hour at 393 K. Its granulometry was analyzed by laser diffraction (Horiba LA-950). The surface area was determined by nitrogen adsorption (Quantachrome, Nova 1000) using the BET isotherm model. To evaluate the adsorption performance, an equilibrium experiment was carried out. 0.1 g of AC was added to various butanol aqueous solutions with different concentrations, and then placed in a shaker (IKA KS 4000i) for 24h at 150 rpm and temperature of 313K.

The samples were filtered and analyzed by gas chromatography (FID, GC-17A, Shimadzu). The data was adjusted to several isotherm models to find the better fit.

RESULTS

The AC mean particle size diameter was 23.4 μm . The surface area registered was 855 m^2/g , an expected value for activated carbons (ABDEHAGH et al., 2013). The BET isotherm model (linearized), is presented in Figure 4. The plot of butanol adsorbed versus equilibrium concentration adjusted to Freundlich Isotherm model is presented on Figure 5.

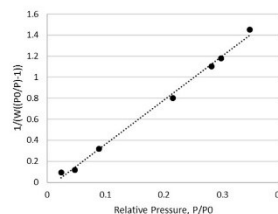


Figure 4 – Linearized BET model isotherm for N_2 in AC (R-squared of 0.99).

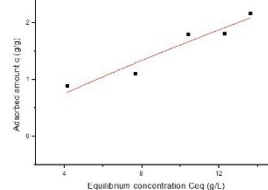


Figure 5 – Adsorption of butanol on AC adjusted to Freundlich model at 313K.

The BET analysis pointed to a type I isotherm (N_2), seen in microporous solids with narrow pores (THOMMES et al., 2015). The R-squared value for the Freundlich isotherm was 0.90. Other isotherm adjustments did not fit the data and were omitted. The Freundlich isotherm usually indicates multilayer formation, and the parameters "K" and "n" are related to adsorption capacity and intensity, respectively. In the data analyzed, the value of "n" was 1.19, considered low, since good adsorption is said to happen for values between 1 and 10 (IGWE and ABIA, 2007). The "shape" of the data also points to a weak adsorption, typical of a type III isotherm, according to IUPAC official reports (THOMMES et al., 2015). On the other hand, the raw value of butanol adsorbed was significant if compared to other works in literature, reaching 1 g/g at initial concentration of 10 g/L, compared to 0.3 g/g reported by Xue et al. (2014), and 0.26 g/g reported by Abdehagh et al., (2013) at room temperature. It is important to notice that in these works the AC particle size is either bigger than the one tested (from 0.55 mm to 1.00 mm of mean diameter) or not informed.

CONCLUSIONS

The analysis showed that adsorption of butanol in AC roughly fitted the Freundlich isotherm, pointing to a weak type of adsorption, but in considerable amounts if comparable to other references in literature, making it a good candidate for loading MMMs to separate butanol from ABE solutions.

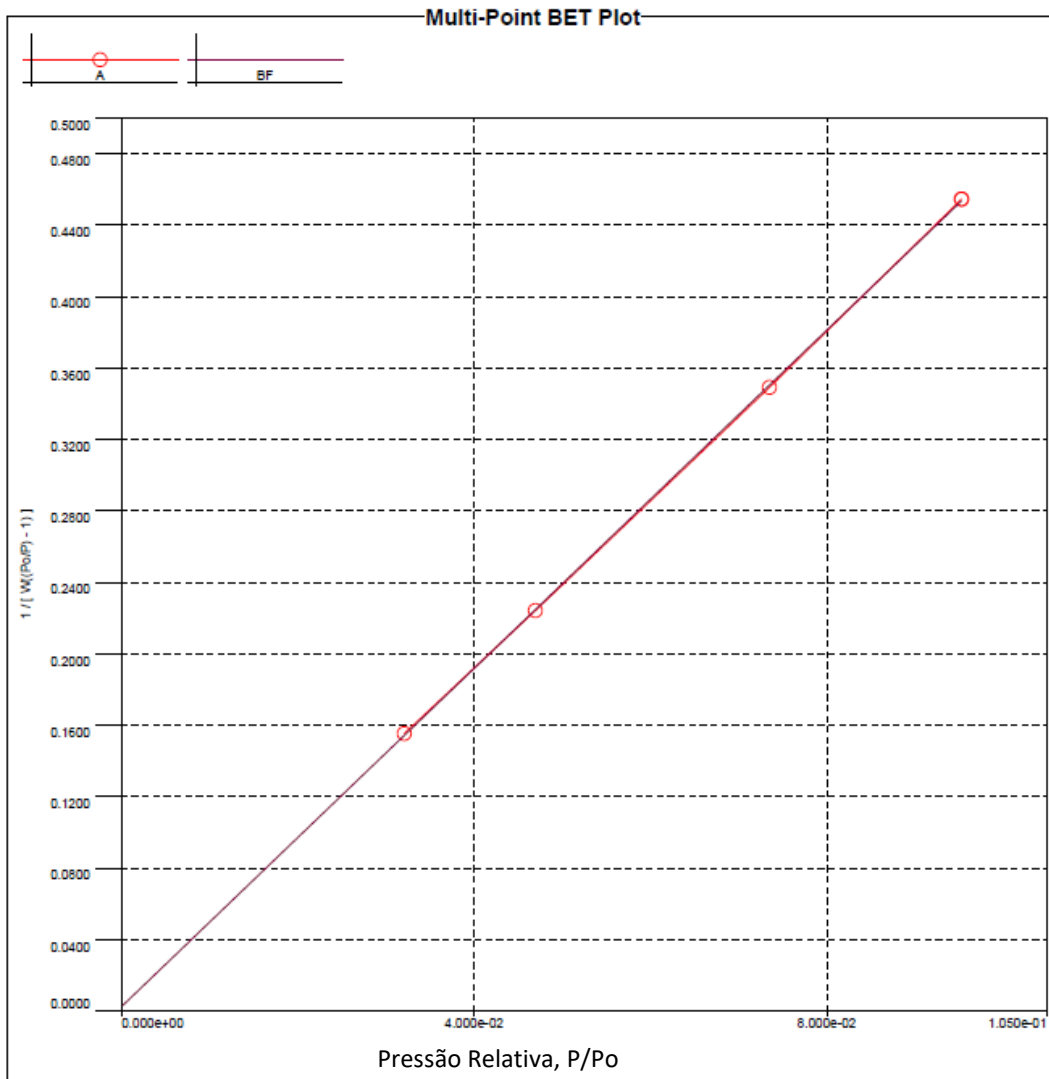
REFERENCES

- ABDEHAGH, H.; TEZEL, F. H.; THIBAUT, J. Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds. *Adsorption*, v. 19, p. 1263-1273, 2013.
- ABDEHAGH, H.; TEZEL, F. H.; THIBAUT, J. Separation techniques in butanol production: Challenges and developments. *Biomass and bioenergy*, v. 60, p. 222-246, 2014.
- HARVEY, B.G.; MEYLEMANS, H.A. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 86, p. 2-9, 2010.
- HOWE, J.C.; ABIA, A.A. Adsorption isotherm studies of Co^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} ions sorption from aqueous solution using amorphous and SiO_2 modified maize cob. *Eng. Chem. v. 35*, n. 1, p. 33-42, 2001.
- THOMMES, M.; KAMENKO, K.; REIBANK, A.; COUVERT, J.P.; REINIGSO, F.R.; ROQUIEROL, J.; SIMO, K.S.W. Physiosorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, v. 87, p. 1051-1099, 2015.
- XUE, C.; LIU, F.; XU, M.; TANG, L.; ZHANG, J.; BAI, F.; YANG, S. Butanol production in acetone-butanol-ethanol fermentation with in situ product recovery by adsorption. *Bioresour. Technology*, v. 215, p. 198-199, 2016.

ACKNOWLEDGEMENTS



Anexo 3:



Curva da análise da área superficial do carvão ativado por fisssorção de N₂ com ajuste do modelo de BET.