

Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
Departamento de Engenharia Química  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

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

Aluno: Bruno José Arcanjo Gonçalves

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Kátia Cecília Souza Figueiredo

Belo Horizonte – MG

Fevereiro de 2015

BRUNO JOSÉ ARCANJO GONÇALVES

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

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Kátia Cecília Souza Figueiredo

BELO HORIZONTE – MG

FEVEREIRO DE 2015

## Resumo

Na atualidade, a sociedade tem buscado suprir a demanda de energia e matéria-prima em todos os setores da indústria de maneira sustentável. Com base nessas necessidades, o conceito de biorrefinaria, que consiste no processamento sustentável de biomassa visando à transformação em produtos de valor agregado e energia, tem chamado a atenção da comunidade científica. Neste contexto, o butanol tem se destacado por seu potencial como biocombustível, sendo produzido por fermentação, além de várias outras aplicações industriais. Entretanto, limitações técnicas e econômicas ainda restringem a aplicação comercial desta rota de síntese. O objetivo deste trabalho foi estudar o preparo de membranas de matriz mista para separação de butanol, etanol e acetona de soluções aquosas. Desta forma, pretende-se propor alternativas a fim de tornar as biorrefinarias economicamente viáveis. A estratégia experimental foi baseada em estudos de separação destes solventes por meio de um processo de permeação através de membranas, a pervaporação. As membranas foram preparadas por meio da adição de carvão ativado a filmes de Poli(dimetilsiloxano), PDMS que é um polímero hidrofóbico, barato e estável, térmica e quimicamente. Os filmes poliméricos foram caracterizados por inchamento, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), permeação de gases, além da pervaporação de soluções quaternárias de 1-butanol, etanol, acetona e água. Na pervaporação, foram investigados os efeitos de temperatura, porcentagem de carga nas membranas e concentração da alimentação. Os resultados indicaram que as membranas foram preparadas com sucesso, sem que houvesse separação de fase visível. A membrana contendo 0,5% de carvão apresentou o melhor desempenho, atingindo fluxo de cerca de  $28 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  e seletividade de 395, mantendo-se a alimentação em aproximadamente 1% de 1-butanol em massa e a temperatura a  $25^\circ\text{C}$  (298 K). Em relação às propriedades de transporte, foram observados fluxos de  $9,8 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  até  $69,6 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ , enquanto o fator de separação butanol/água foi de até 530, muito superior aos trabalhos similares relatados na literatura.

Palavras-chave: Butanol, pervaporação, PDMS, carvão ativado.

## Abstract

Currently, the society has sought to meet the demand for energy and raw materials in all sectors of industry in a sustainable way. Based on these needs, the biorefinery concept, which is the sustainable processing of biomass to the transformation into added value products and energy, has drawn the attention of researchers. In this context, 1-butanol has become known for its potential as a biofuel, being produced by fermentation, and for having various other industrial applications. However, technical and economic constraints also restrict the commercial application of its production. The aim of this study was the preparation of mixed matrix membranes for separation of 1-butanol, ethanol and acetone from aqueous solutions through pervaporation. Thus, it is intended to propose alternatives to make biorefineries economically viable.

Membranes were prepared by adding activated carbon to poly(dimethylsiloxane), PDMS, which is a hydrophobic, cheap, thermally and chemically stable polymer. The PDMS films were characterized by swelling, thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electronic microscopy (SEM), gas permeation and pervaporation of acetone – 1-butanol – ethanol (ABE) aqueous diluted solutions. In pervaporation, the effects of temperature, activated carbon percentage and feed concentration were investigated. The results indicated that the membranes were successfully prepared, with no visible phase separation. The membrane containing 0,5% of activated carbon showed the best performance, reaching a flux of  $28 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  and selectivity of 395, for a feed concentration of 1% butanol(mass) and a temperature of 298 K. Concerning transport properties, fluxes of  $9,8 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  to  $69,6 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$  were observed, while the separation factor for butanol/water got up to 530, much higher than similar studies reported in the literature.

**Keywords:** 1-butanol, pervaporation, PDMS, activated carbon.

I.	Sumário	
1.	Introdução	1
2.	Revisão Bibliográfica	4
2.1.	Biorrefinaria	4
2.1.1.	O conceito de Biorrefinaria	4
2.2.	Produção de etanol de primeira e segunda gerações	5
2.3.	Resíduos lignocelulósicos como biomassa para a produção de biocombustíveis	6
2.3.1.	Etapas: Hidrólise e Fermentação	6
2.3.2.	Purificação e separação	9
2.4.	O papel do butanol	10
2.5.	Separação de biobutanol e bioetanol do mosto fermentado	11
2.6.	Pervaporação	12
2.6.1.	Aspectos gerais	12
2.6.2.	Membranas	15
2.6.2.1.	Membranas poliméricas	16
2.6.2.2.	Processos de produção de membranas	17
2.6.2.3.	Membranas para pervaporação	19
2.6.3.	Fundamentação para o transporte	19
2.6.4.	Reatores à membrana em pervaporação	23
2.6.5.	Biorreatores para produção de biobutanol	25
2.6.6.	PDMS	26
2.6.7.	Membranas de matriz mista	30
2.6.8.	Carvão ativado	31
2.6.9.	Principais avanços	32
3.	Objetivo	35
3.1.	Objetivo geral	35
3.2.	Objetivos Específicos	35
4.	MATERIAIS E Metodologia	36
4.1.	Materiais e reagentes	36
4.2.	Preparo e caracterização do carvão ativado	37
4.3.	Preparo das membranas de PDMS	37
4.3.1.	Preparo da solução de PDMS	38
4.3.2.	Preparo da superfície e espalhamento/evaporação da solução	38
4.4.	Caracterização das membranas	39

4.4.1.	Espessura das membranas .....	39
4.4.2.	Teste de inchamento .....	39
4.4.3.	Análise termogravimétrica, TGA.....	39
4.4.4.	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	40
4.4.5.	Microscopia eletrônica de varredura, MEV.....	40
4.4.6.	Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) .....	40
4.4.7.	Determinação das propriedades de transporte .....	41
4.4.7.1.	Teste de permeação de gás .....	41
4.4.7.2.	Testes de pervaporação .....	42
4.4.7.3.	Cromatografia Gasosa .....	46
4.4.7.4.	Karl Fischer.....	47
5.	Resultados e discussão .....	49
5.1.	Área superficial de carvão ativado .....	49
5.2.	Caracterização das membranas .....	50
5.2.1.	Espessura das membranas .....	53
5.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura, MEV.....	53
5.2.3.	Teste de inchamento .....	55
5.2.4.	Análise termogravimétrica, TGA.....	58
5.2.5.	Espectroscopia de Infravermelho .....	61
5.2.6.	Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) .....	63
5.2.7.	Propriedades de transporte .....	64
5.2.7.1.	Permeação de gás .....	64
5.2.7.2.	Pervaporação .....	67
5.2.7.3.	Efeito da variação da temperatura .....	70
5.2.7.4.	Efeitos da variação de carga .....	72
5.2.7.5.	Efeitos da variação de concentração da alimentação .....	75
6.	Conclusão .....	78
7.	Sugestões para trabalhos futuros .....	80
8.	Referências Bibliográficas.....	81

## II. Lista de figuras

Figura 1: Esquema da produção de bioetanol de primeira geração. ....	5
Figura 2: Esquema da SHF. ....	7
Figura 3: Esquema da SSF. ....	8
Figura 4: Esquema da SSCF. ....	8
Figura 5: Esquema do CBP. ....	9
Figura 6: Esquema do processo de pervaporação com bomba de vácuo (MULDER, 1996). ....	13
Figura 7: Esquema do processo de pervaporação com gás carreador (MULDER, 1996). ....	13
Figura 8: Esquema de morfologias de membranas isotrópicas, seção transversal. Adaptado de HABERT et al. (2006). ....	15
Figura 9: Esquema de morfologias de membrana anisotrópicas comerciais, seção transversal. Adaptado de HABERT et al. (2006). ....	16
Figura 10: Estruturas químicas de algumas unidades formadoras de polímeros (HABERT et al., 2006). ....	17
Figura 11: Reator à membrana de pervaporação. Adaptado de (MARCANO e TSOTSIS, 2002). ....	23
Figura 12: Duas configurações para um biorreator à membrana de pervaporação. 1 – Módulo PV externo. 2 – Módulo PV integrado. ....	24
Figura 13: Reator em escala laboratorial para o processo de fermentação ABE acoplado à pervaporação, proposto por Liu e colaboradores (2011b). ....	26
Figura 14: Estrutura do PDMS. (CAMPBELL, 1999) ....	27
Figura 15: Reação de selantes comerciais de cura Acética ....	29
Figura 16: Reação de reticulação de PDMS em selantes de cura acética. ....	30
Figura 17: Sistema de permeação de gás. (1): manômetros; (2): célula da membrana; (3): canais conectados à bomba de vácuo; (4) trocador de calor; (5) cilindro de gás. ....	41
Figura 18 – Montagem utilizada para teste de pervaporação. ....	42
Figura 19 – Célula de permeação dos testes de pervaporação. ....	43
Figura 20 – Tubo tipo U utilizado para coleta do permeado. ....	44
Figura 21: Curva da análise da área superficial do carvão ativado por BET. ....	49
Figura 22: Imagem da membrana de PDMS sem carga. ....	50
Figura 23: Imagem da membrana de PDMS com 0,5% de carvão ativado, em massa. ....	51
Figura 24: Imagem da membrana de PDMS com 1% de carvão ativado, em massa. ....	51
Figura 25: Imagem da membrana de PDMS com 2% de carvão ativado, em massa. ....	52
Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das membranas de PDMS. ....	54
Figura 27: Reação de esterificação. ....	57
Figura 28: Termogramas obtidos para as membranas de PDMS sem carga e com 1% de carvão ativado a fim de comparar o efeito do tratamento térmico. ....	58
Figura 29: Termogramas obtidos para membranas de PDMS sem adição de carvão ativado. ....	59
Figura 30: Termogramas obtidos para membranas de PDMS contendo 0,5% de carvão ativado, em massa. ....	60
Figura 31: Termogramas obtidos para membranas de PDMS com 1% de carvão ativado, em massa. ....	60
Figura 32: Termogramas obtidos para membranas de PDMS com 2% de carvão ativado, em massa. ....	61

Figura 33: Espectros de infravermelho das amostras de membranas de PDMS com 0, 0,5; 1 e 2% em massa de carvão ativado.....	62
Figura 34: Resultados de volume livre obtidos por EVMP para as membranas de PDMS com e sem carvão ativado. ....	64
Figura 35: Resultado do teste de permeação de gases para a membrana de PDMS. ....	66
Figura 36: Resultados do teste de permeação de gases para a membrana de PDMS contendo 1% de carvão ativado, em massa.....	66
Figura 37: Exemplo de Cromatograma típico obtido pelo método de cromatografia gasosa para a solução aquosa etanol, butanol e acetona. ....	67
Figura 38: Variação do fluxo total (J) e de butanol (J but) em relação à temperatura. Concentração da alimentação: 12/6/2 g.L <sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol; a carga da membrana de 1% de carvão ativado. ....	70
Figura 39: Valores do fator de separação, $\alpha$ (para o Butanol em relação à água) em função da temperatura. Concentração da alimentação 12/6/2 g.L <sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e a carga da membrana em 1% de carvão. ....	70
Figura 40: Valores do fator de enriquecimento $\beta$ (para o Butanol) em função da temperatura. Concentração da alimentação em 12/6/2 g.L <sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e a carga da membrana em 1% de carvão.....	71
Figura 41: Variação do fluxo total (J) e de butanol (J but) em função da carga na membrana. Concentração da alimentação de 12/6/2 g.L <sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e Temperatura de 25°C.....	72
Figura 42: Variação do fator de separação $\alpha$ em função do teor de carvão ativado da membrana. Concentração da alimentação de 12/6/2 g.L <sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e - Temperatura de 25°C.....	73
Figura 43: Variação do fator de enriquecimento, $\beta$ , em função do teor de carvão ativado da membrana. Concentração da alimentação de 12/6/2 g.L <sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e temperatura de 25°C. ....	73
Figura 44: Variação dos fluxos normalizados total (J/l) e de butanol (Jbut/L) em função do teor de carvão ativado da membrana. Concentração da alimentação de 12/6/2 g.L <sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e temperatura de 25°C.....	74
Figura 45: Variação do fluxo total (J) e de butanol (J but) em função concentração na alimentação. Carga na membrana de 1% de carvão e temperatura de 25°C. ....	76
Figura 46: Variação do fator de separação $\alpha$ em função da concentração na alimentação. Carga da membrana de 1% de carvão e temperatura de 25°C.....	76
Figura 47: Variação do fator de enriquecimento $\beta$ em função da concentração na alimentação. Carga da membrana de 1% de carvão e temperatura de 25°C. ....	76



### III. Lista de tabelas

Tabela 1: Dados de misturas azeotrópicas separadas por pervaporação com uma membrana de poli(tetrafluoroetileno) contendo aditivo de poli(vinilpirrolidona). Adaptado de MULDER, 1996. ....	15
Tabela 2: Breve descrição de processos de produção de membranas microporosas (HABERT et al., 2006).....	18
Tabela 3: Custos de produção de etanol (adaptado de MARCANO e TSOTSIS, 2002). ....	25
Tabela 4: Dados da separação de cresóis da água com membranas de PDMS funcionalizadas (WU et al., 2001). ....	28
Tabela 5: Fluxo e seletividade obtidos por YEN, para membranas de PEBA com adição de nanotubos de carbono a 37°C. ....	34
Tabela 6: Características da cola Polystic.....	36
Tabela 7: Quantidades dos materiais utilizados na confecção das membranas .....	38
Tabela 8: Faixa de variação das variáveis investigadas nos testes de pervaporação. ....	45
Tabela 9: Planejamento dos testes de pervaporação. ....	45
Tabela 10: Parâmetros da análise cromatográfica. ....	47
Tabela 11: Dados da análise BET .....	50
Tabela 12: Resultados da medição da espessura das membranas.....	53
Tabela 13: Resultados dos testes de inchamento em diferentes solventes para membranas sem tratamento térmico. ....	55
Tabela 14: Resultados do teste de inchamento para membranas após tratamento térmico. ...	57
Tabela 15: Permeabilidades das membranas de PDMS com e sem carvão ativado para diferentes gases.....	65
Tabela 16: Valores de seletividade ideal de pares gasosos para membranas de PDMS com e sem carga. ....	65
Tabela 17: Resultados das propriedades de transporte obtidas para os testes de pervaporação. ....	68

## 1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, a sociedade tem buscado tomar cada vez mais medidas em prol da sustentabilidade. Os governos de muitas nações têm reforçado o incentivo à produção e utilização de biocombustíveis, a fim de reduzir os custos com o aumento no preço do petróleo e cumprir as metas de convenções internacionais como o protocolo de Kyoto, discutido no COP em Lima no Peru (2014), em relação a emissões de carbono. Além da questão dos combustíveis fósseis, esforços têm sido feitos a fim de suprir a demanda de energia e matéria-prima em diversos os setores da indústria de maneira sustentável. A partir dessa nova visão, surgiu o conceito de biorrefinaria, que remete ao processamento sustentável de biomassa a fim de obter energia e produtos de valor agregado. Como mencionado anteriormente, o setor de biocombustíveis foi alavancado nessa linha de pensamento, elevando a importância de produtos já conhecidos no mercado, como o biodiesel e o etanol de segunda geração. Outro produto com grande potencial nessa área é o butanol, que tem atraído a atenção da comunidade científica por apresentar uma série de características promissoras. Trabalhos como os de Ezeji e colaboradores (EZEJI *et al.* 2007) e García e colaboradores (GARCÍA *et al.*, 2011) discutem as particularidades e desafios da produção deste álcool, bem como apontam seus benefícios. Por um lado, 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, estudos mostraram 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 ( $\text{NO}_x$ ). Por outro lado, o butanol apresenta uma ampla gama de aplicações em diversos setores da indústria, como cosméticos e fármacos. Além disso, este álcool pode ser produzido de maneira sustentável a partir de microrganismos, embora o processo ainda esteja em desenvolvimento. Essas características tornam o butanol um ótimo candidato para aplicação em biorrefinaria, sendo inclusive sugerida sua utilização por HARVEY e MEYLEMANS (2010).

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 a separação do butanol do meio onde é produzido, uma vez que essa substância inibe o crescimento do microrganismo que o produz, reduzindo drasticamente sua produtividade. Assim sendo, estudos têm sido realizados em

duas áreas para solucionar o problema: na parte de engenharia genética, com o objetivo de desenvolver microrganismos tolerantes ao butanol, e na separação do butanol do meio fermentativo (GARCÍA *et al.*, 2011; EZEJI *et al.*, 2007).

Neste cenário, uma boa opção para separar o butanol é a pervaporação. Esta técnica de separação por membranas apresenta eficiência energética e alta seletividade, sendo utilizada atualmente em substituição à destilação fracionada 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 com os 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. 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 recentes compreendem a adição de carga em diversos tipos de polímeros, incluindo cerâmicas, compostos de carbono e catalisadores (LIU *et al.*, 2011b; CHEN *et al.*, 2013; YEN *et al.*, 2012).

Neste contexto, este trabalho objetiva a produção de membranas de matriz mista para aplicação da técnica de pervaporação na purificação do butanol. A matriz polimérica utilizada foi a de poli(dimetilsiloxano), pois este polímero apresenta características adequadas para o preparo da membrana requerida, por ser hidrofóbico, elastomérico, térmica e quimicamente estável, e economicamente viável. Optou-se pela utilização de carvão ativado como carga, uma vez que em trabalhos anteriores foram observadas melhoras no desempenho das membranas produzidas com outros agentes carbonáceos (YEN *et al.*, 2012; NOUR *et al.*, 2012) Além disso, POPESCU *et al.*(2003) relatou a afinidade do butanol com o carvão ativado por adsorção. Neste estudo, foi evidenciado que a grande área superficial do carvão foi capaz de adsorver consideravelmente o butanol. No entanto, a utilização deste sistema por outros

grupos de pesquisa para a separação de butanol por pervaporação não seja do nosso conhecimento.

Este trabalho inaugura a linha de pesquisa no grupo de pesquisa de Separação através de Membranas Poliméricas da UFMG, sendo pioneiro no preparo de membranas hidrofóbicas para a separação de butanol de soluções aquosas. Portanto, diversos desafios se apresentaram, desde a compatibilização da carga na matriz polimérica até o desenvolvimento de infraestrutura para a caracterização das propriedades de transporte das membranas produzidas.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Biorrefinaria**

Um dos maiores desafios da sociedade no século 21 tem sido corresponder à crescente demanda por energia nos setores de transporte, calor para os processos industriais e também o fornecimento de matéria-prima para a indústria de maneira sustentável (HAGERDAL *et al.*, 2006). Da mesma forma, a necessidade de um suprimento alternativo de materiais e compostos químicos (especialmente derivados da indústria petroquímica) também é tão urgente quanto as demandas mencionadas anteriormente. A biomassa, particularmente fragmentos de plantas não processados, está sendo mais valorizada como matéria-prima, tendo em vista o setor energético da indústria, e também nas áreas de química fina, fibras, plásticos e material de construção (HUANG *et al.*, 2008). Muitos substratos vegetais atraíram bastante a atenção da comunidade científica como potenciais fontes de compostos químicos básicos, como furfural e ácido levulínico; compostos com atividade anti-inflamatória e antioxidante, dentre várias outras aplicações na indústria farmacêutica, de cosméticos e também na área de alimentos. Devido às várias particularidades observadas no tratamento e utilização da biomassa, o conceito de biorrefinaria vem ganhando atenção da comunidade científica e da indústria atualmente (CHERUBINI, 2010; FAHD *et al.*, 2012).

#### **2.1.1. O conceito de Biorrefinaria**

Biorrefinaria pode ser definida como o processamento sustentável de biomassa num espectro de produtos comercializáveis de valor agregado (compostos químicos, materiais, alimentos e outros) e energia (biocombustíveis e calor) (CHERUBINI, 2010; FAHD *et al.*, 2012). Segundo CHERUBINI (2010), a ideia é semelhante às atuais refinarias de petróleo, onde são produzidos combustíveis e também vários outros compostos químicos de valor agregado apreciável.

A biorrefinaria deve então basear-se em processar a matéria-prima, separando os componentes da biomassa utilizada, de forma que após uma cadeia de processos, obtenham-se espécies químicas puras (como, por exemplo, o etanol), ou misturas com funções similares bem definidas, como é o caso dos alcanos em combustíveis (CHERUBINI, 2010).

Uma biorrefinaria também deve funcionar de maneira sustentável, sendo que toda a demanda de energia dos processos de conversão e separação da biomassa deve ser suprida pela própria unidade. Uma das opções é a combustão devidamente controlada dos resíduos. A ação

sinérgica entre biorrefinarias é outra opção, em que resíduos de uma ou mais unidades podem ser utilizados como alimentação para uma terceira (KAPARAJU *et al.*, 2009).

## 2.2. Produção de etanol de primeira e segunda gerações

Biocombustíveis de primeira geração são aqueles produzidos a partir de açúcar, amido, óleos vegetais ou gorduras animais, utilizando tecnologias convencionais. Basicamente estes substratos competem diretamente com a indústria alimentícia, portanto dão origem a discussões éticas, políticas e ambientais (CHERUBINI, 2010).

No caso do bioetanol de primeira geração, produzido no Brasil a partir da cana-de-açúcar, o processo envolve limpeza e moagem da cana-de-açúcar, da qual é extraído o caldo. Este caldo é então tratado e concentrado adequadamente para que possa ser fermentado conforme representado na Figura 1. Em seguida, o mosto é destilado para obtenção de uma solução alcoólica, que deve então ser desidratada para obtenção do álcool anidro (MARIANO *et al.*, 2013).

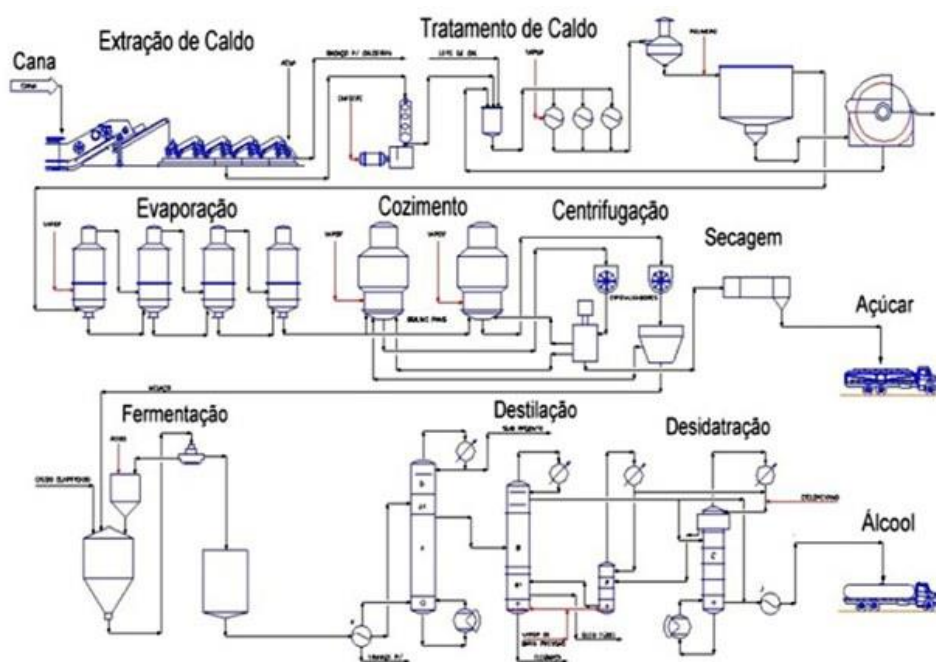


Figura 1: Esquema da produção de bioetanol de primeira geração.

A vantagem dos combustíveis de primeira geração é a alta concentração das moléculas convertidas nos respectivos combustíveis, neste caso açúcar e óleo. Na questão ambiental, com exceção de alguns estudos, a maioria dos trabalhos constatou que houve redução na emissão de gases estufa quando da substituição de gasolina e diesel por bioetanol e biodiesel.

Os resultados para outros fatores como poluição do ar não foram conclusivos (CHERUBINI, 2010).

Os combustíveis de segunda geração são aqueles produzidos a partir de uma variedade de matérias-primas não alimentícias, não havendo assim competição com o setor. Essas matérias-primas incluem a utilização de material lignocelulósico, como resíduos da agricultura, do corte de madeira em florestas, ou até resíduos de indústrias que não utilizam toda a planta como matéria-prima, como é o caso da cana-de-açúcar, onde o bagaço não participa comumente do processo de produção (CHERUBINI, 2010). No caso da produção de bioetanol de segunda geração, o açúcar que deveria ser fermentado não se encontra disponível como no amido ou na cana-de-açúcar. A celulose presente no material é que deve ser convertida em pentoses ou hexoses para serem então fermentadas por microrganismos adequados. Dessa maneira, o processo ganha algumas etapas de pré-tratamento, a fim de realizar a conversão da celulose em açúcares fermentáveis (HAGERDAL *et al.*, 2006).

### **2.3. Resíduos lignocelulósicos como biomassa para a produção de biocombustíveis**

#### **2.3.1. Etapas: Hidrólise e Fermentação**

Como dito anteriormente, para a produção de biocombustíveis tais como o bioetanol, a partir de material lignocelulósico, é necessária a disponibilização do açúcar contido na porção celulósica para posterior fermentação. Assim sendo, o processo compreende em geral 5 etapas, que são o pré-tratamento, a hidrólise, a fermentação, a separação e a purificação (SILVA, 2010).

O pré-tratamento tem como objetivo separar e permitir acesso aos principais componentes da biomassa (neste caso, celulose, hemicelulose e lignina). Para a produção de biocombustíveis como o bioetanol, é necessária a remoção da lignina, e a preservação da celulose e da hemicelulose, que serão hidrolisadas e fermentadas posteriormente (CHIARAMONTI *et al.*, 2012). Uma estratégia utilizada é a explosão de vapor (*steam explosion*), que é hoje um dos pré-tratamentos mais bem vistos em relação a custo/benefício. A técnica consiste em aplicar vapor em alta pressão e temperatura entre 180 e 220 °C na biomassa já triturada, o que já inicia o processo de hidrólise. Em seguida, a pressão é subitamente reduzida, de forma que o material é submetido a uma descompressão explosiva, que resulta na abertura da estrutura da biomassa, facilitando o acesso de enzimas durante a hidrólise. Outros pré-tratamentos

comumente utilizados são: hidrólise ácida, hidrólise alcalina, explosão de CO<sub>2</sub>, e explosão da fibra de amônia (SILVA, 2010; CHIARAMONTI *et al.*, 2012).

Após o tratamento da biomassa, que envolve geralmente a abertura dos poros do material e a diminuição da cristalinidade da celulose, a etapa seguinte consiste na hidrólise propriamente dita da celulose, que é usualmente realizada através de enzimas denominadas celulases (HAGERDAL *et al.*, 2006; SILVA, 2010). Essa conversão pode ser alcançada de várias maneiras. Para a produção de bioetanol de segunda geração, SILVA (2010) listou 4 estratégias para o processo:

- **Hidrólise e Fermentação em Separado (*Separated Hydrolysis and Fermentation* – *SHF*):** Técnica mais antiga, em que a produção de enzimas, a hidrólise e a fermentação, acontecem em estágios separados conforme apresentado na Figura 2. Essa configuração permite ajustar as condições ótimas de cada processo, mas tem como desvantagem a inibição das enzimas pelo produto da hidrólise (retroinibição), resultando em menores rendimentos. Pode ocorrer também contaminação por outros microrganismos, visto que os açúcares acumulados constituem fonte de nutrientes para os mesmos (SILVA, 2010).

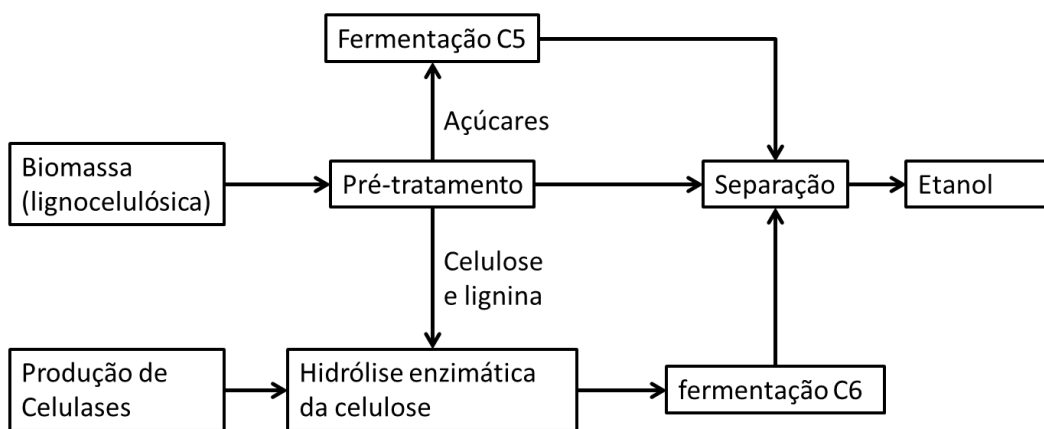


Figura 2: Esquema da SHF.

- **Sacarificação e Fermentação Simultâneas (*Simultaneous Saccharification and Fermentation* – *SSF*):** Nessa estratégia, a hidrólise enzimática e a fermentação do açúcar produzido (glicose) ocorrem numa só etapa, enquanto que os outros açúcares (pentoses) e também a produção de enzimas ainda ocorrem separadamente, conforme apresentado na Figura 3. Neste caso, não ocorre o problema da inibição, visto que o açúcar produzido na hidrólise é consumido na fermentação, mantendo as



enzimas ativas por mais tempo. Outra vantagem é a diminuição de reatores necessários, com a eliminação de uma etapa. Por outro lado, os parâmetros da reação devem ser limitados às condições de desenvolvimento dos microrganismos fermentadores, o que pode influenciar negativamente na cinética da reação (SILVA, 2010).

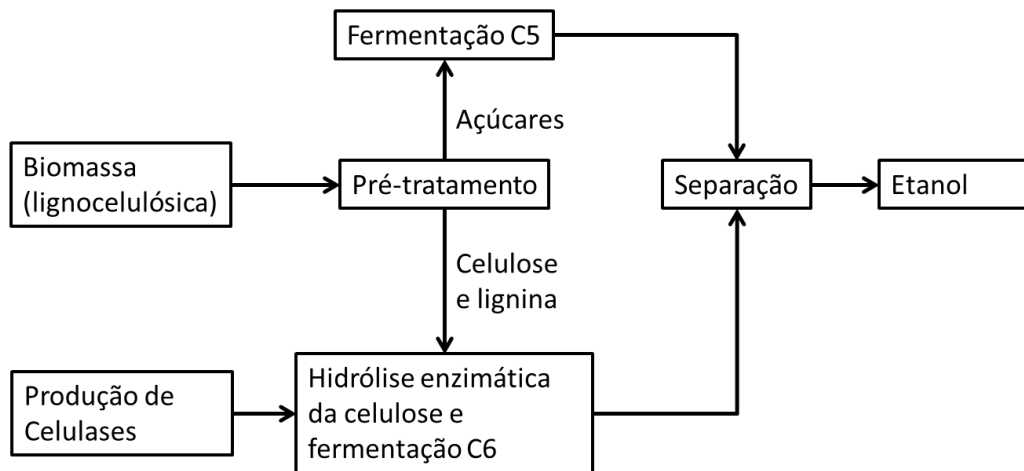


Figura 3: Esquema da SSF.

- **Sacarificação e Co-fermentação Simultâneas (Simultaneous Saccharification and Cofermentation – SSCF):** Neste caso, após o pré-tratamento, ambos os açúcares com 5 e 6 carbonos são fermentados pelo mesmo microrganismo, mas as enzimas ainda são produzidas separadamente conforme apresentado na Figura 4. Esse processo envolve a utilização de engenharia genética para desenvolver tal microrganismo (SILVA, 2010).

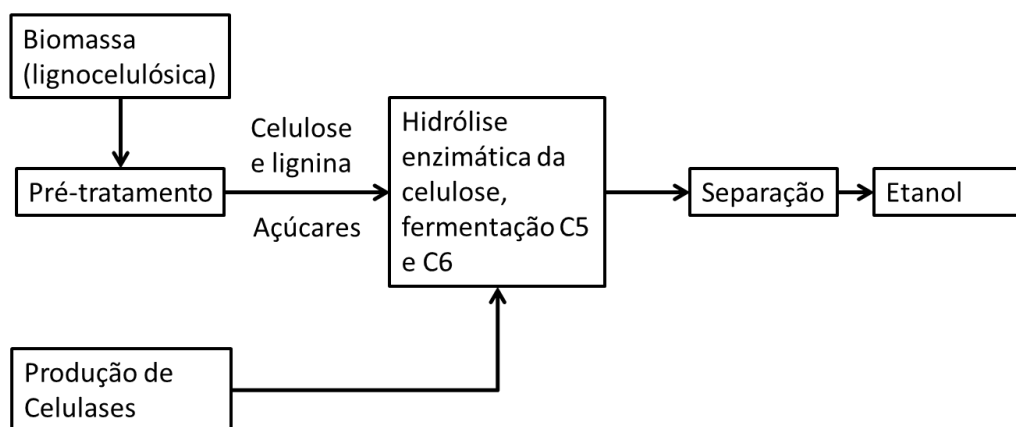


Figura 4: Esquema da SSCF.

- **Bioprocesso consolidado** (*Consolidated Bioprocess – CBP*): Este método compreende a hidrólise enzimática, a fermentação e a produção de enzimas, todas na mesma etapa conforme apresentado na Figura 5, ou seja, todos os açúcares são fermentados pelo mesmo microrganismo, que já produz também as enzimas. Ainda não há um microrganismo que cumpra todas essas funções com rendimento satisfatório, mas o método é visto como promissor, uma vez que tudo é feito em apenas um reator, diminuindo custos de energia (SILVA, 2010).

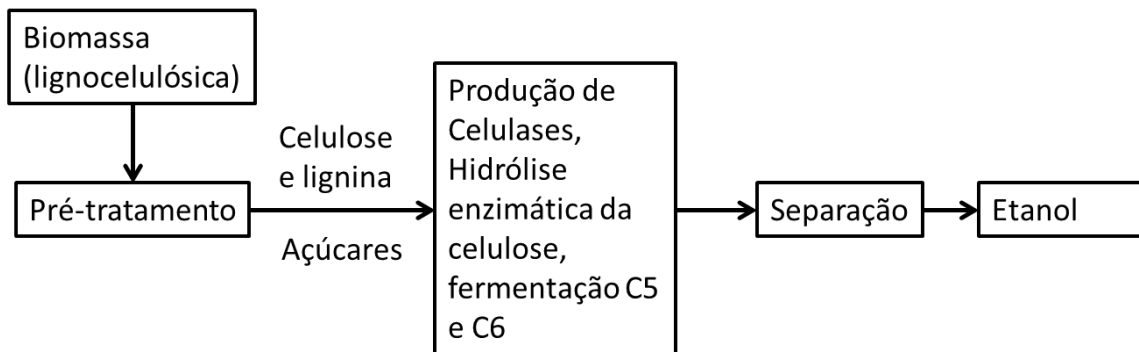


Figura 5: Esquema do CBP.

### 2.3.2. Purificação e separação

No caso do bioetanol, a purificação se dá por destilação, processo de separação que se baseia em diferenças nos pontos de ebulição das substâncias. Esse processo, contudo, consegue separar o etanol até cerca de 95% em massa. A partir deste ponto, o etanol forma uma mistura azeotrópica com a água, exigindo outro processo para separação. O etanol anidro pode ser obtido através da destilação fracionada, que é um processo de alto custo energético. Uma alternativa é a pervaporação, um processo de separação por membranas, que será discutido em maior detalhe neste trabalho. No caso do biobutanol, há vários outros processos possíveis. (GARCÍA et al., 2011)

Gas stripping é um processo que consiste na remoção de um soluto de interesse do sistema utilizando uma fase gasosa. Este processo pode ser aplicado in situ na fermentação ABE que produz biobutanol. Neste caso, o objetivo é borbulhar os gases  $H_2$  e  $CO_2$ , (que são produtos da fermentação) no mosto fermentativo. Estes gases vão capturar os produtos desejados (acetona, butanol e etanol) que serão recolhidos e condensados posteriormente para separação dos compostos (EZEJI et al. 2007).

A extração líquido-líquido consiste na adição de um líquido extrator no qual a solubilidade dos produtos de interesse é maior do que no sistema em si. No caso do biobutanol, é utilizado um extrator orgânico insolúvel em água, no qual o biobutanol tende a se concentrar. Dada a imiscibilidade do mosto fermentativo (aquoso) com o extrator, este pode ser facilmente separado após a extração. O extratante deve ser capaz de remover o biobutanol sem retirar nutrientes, substratos ou água. Para a fermentação ABE, o solvente de escolha usualmente é o álcool oleico (EZEJI et al. 2007).

A extração líquido-líquido pode oferecer dificuldades, como toxicidade para as células, extração de algum componente da fermentação ou formação de emulsão. Para resolver este problema, existe a técnica da perstração. Nesta técnica, há uma membrana separando o extrator e o mosto fermentativo, de forma que somente o biobutanol difunde preferencialmente para o extrator. Como não há contato entre as fases, os problemas citados são eliminados (EZEJI et al. 2007).

#### **2.4. O papel do butanol**

Estudos recentes têm mostrado que o butanol possui o potencial para desempenhar um papel significativo no desenvolvimento de um sistema industrial sustentável, não baseado em petróleo (HARVEY e MEYLEMANS, 2010). O uso do biobutanol como combustível teve um grande impacto em 2005, quando um veículo não modificado foi dirigido através dos Estados Unidos abastecido apenas com butanol (KUMAR e GAYEN, 2011). Esse álcool exibe várias características que o tornam atrativo como combustível. O seu calor de combustão é de cerca de 83% do valor para a gasolina, o que é bastante aceitável, visto que outros álcoois como o etanol e metanol alcançam 65 e 48%, respectivamente. Ele pode também ser misturado com outros combustíveis como o diesel, ou ser convertido facilmente em intermediários para produção de biodiesel (HARVEY e MEYLEMANS, 2010). Como um biocombustível, o butanol pode ser produzido a partir de material lignocelulósico utilizando açúcares com 5 ou 6 carbonos, dispensando a necessidade de engenharia genética para esse fim. A sua baixa afinidade pela água em relação ao etanol e outros álcoois (solubilidade de cerca de 7 a 8 g/L) o torna um bom candidato a técnicas de separação com eficiência energética, como a pervaporação. Por outro lado, o butanol pode ser utilizado como intermediário para a produção de várias outras substâncias químicas de valor agregado, como acril ésteres, éteres glicólicos, butilaminas, e amino resinas (KUMAR e GAYEN, 2011). Além disso, encontra utilidade na indústria em muitas outras áreas: como solvente, em cosméticos, fluidos

hidráulicos, formulações de detergentes, fármacos, antibióticos, hormônios e vitaminas, e como extrator na indústria farmacêutica (KUMAR e GAYEN, 2011, GARCÍA *et al.*, 2011).

Apesar de ser adequado para utilização como combustível, o butanol não é amplamente utilizado pois a sua produção de forma limpa e sustentável ocorre por meio de um processo fermentativo que ainda apresenta problemas de produtividade. O aperfeiçoamento deste processo é assunto de vários trabalhos recentes (GARCÍA *et al.*, 2011; HARVEY e MEYLEMANS, 2010; EZEJI *et al.* 2007).

Ao considerar a utilização do butanol, é importante avaliar também os riscos de seu manuseio. O butanol contribui para formação de *smog* fotoquímico ao reagir com outros compostos na atmosfera. Além desse problema, o butanol causa irritação aos olhos, pele e sistema respiratório, e é altamente inflamável (GARCÍA *et al.*, 2011).

## **2.5. Separação de biobutanol e bioetanol do mosto fermentado**

Conforme descrito anteriormente, a separação do etanol e do butanol geralmente é feita pelo bombeamento da fase líquida do mosto fermentado diretamente para as colunas de destilação. No caso do etanol, a destilação comum permite a concentração da solução de etanol até certo ponto (95,6% em massa de etanol). Para atingir um alto grau de pureza, é necessário separar a mistura azeotrópica entre o álcool e a água. Para isso, geralmente se recorre a uma destilação extrativa ou azeotrópica, que é um processo mais complexo e caro. No caso do mosto para produção de biobutanol, que tem mais de 90% de água, a destilação é energeticamente desfavorável, visto que a quantidade de água removida é muito maior que a dos produtos (GARCÍA *et al.*, 2011). Dentre outras operações, a pervaporação, que é um processo de separação por membranas, tem sido uma opção mais econômica e com baixo consumo de energia, para substituir os processos de destilação (HABERT *et al.*, 2006). Para o biobutanol, alguns processos de separação, como extração líquido-líquido e *gas stripping* têm sido testados (KUMAR e GAYEN, 2011), mas a pervaporação, também neste caso, demonstra resultados promissores. O processo de pervaporação será detalhado a seguir.

## 2.6. Pervaporação

### 2.6.1. Aspectos gerais

A pervaporação é um processo de separação de misturas líquidas em que uma alimentação contendo dois ou mais componentes é colocada em contato com um lado de uma membrana, e um permeado é recolhido do outro lado em forma de vapor (JIANG *et al.*, 2009; BAKER, 2004).

O fenômeno da pervaporação foi nomeado por Kober em 1917, mas só foi estudado de maneira sistemática nos anos 50 por Binning e sua equipe (JIANG *et al.*, 2009, BAKER, 2004). Havia então o interesse em aplicar este processo na separação de compostos orgânicos. Embora o processo tenha sido testado em várias ocasiões durante alguns anos em escala laboratorial, resultando inclusive no registro de algumas patentes, nunca foi comercializado. Faltava na época a tecnologia e instrumentação adequadas para a produção de membranas que tornassem o processo competitivo economicamente. Já em 1970, vários pesquisadores trabalharam e geraram patentes para uma série de aplicações em pervaporação, embora nenhum destes trabalhos tenha sido comercializado. Somente em 1980, os avanços tecnológicos permitiram a utilização desta técnica, com a utilização de membranas de PVA, poli(álcool vinílico), e PAN, poli(acrilonitrila), para desidratação de álcool etílico. A partir daí mais de 100 plantas foram construídas utilizando a tecnologia da pervaporação (JIANG *et al.*, 2009; BAKER, 2004).

O processo envolve uma alimentação líquida, composta por dois ou mais componentes os quais se deseja separar, que entram em contato com uma membrana. A substância com maior afinidade pela membrana é sorvida pela mesma, difundindo através dela em maior quantidade que o restante dos componentes da alimentação. Dessa forma, a mistura gasosa do outro lado da membrana torna-se substancialmente mais rica neste componente, enquanto a alimentação torna-se tanto mais pobre na substância separada (NEEL, 1995). A força motriz do processo é a diferença de potencial químico através da membrana, que pode ser induzida por uma bomba de vácuo ou um gás carreador (Figuras 6 e 7), que diminuem a pressão de vapor do outro lado da membrana. O permeado atravessa a membrana na fase vapor devido à baixa pressão (MULDER, 1996). Em escala de laboratório, é comum o uso de bombas de vácuo, mas em escala industrial, o procedimento consiste na utilização de um trocador de calor para resfriar e condensar o permeado, visto que a condensação causa espontaneamente um vácuo parcial (BAKER, 2004).

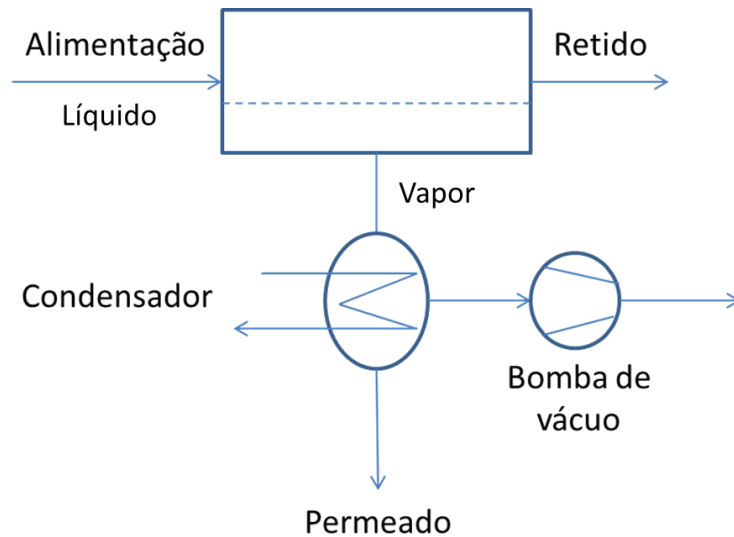


Figura 6: Esquema do processo de pervaporação com bomba de vácuo (MULDER, 1996).

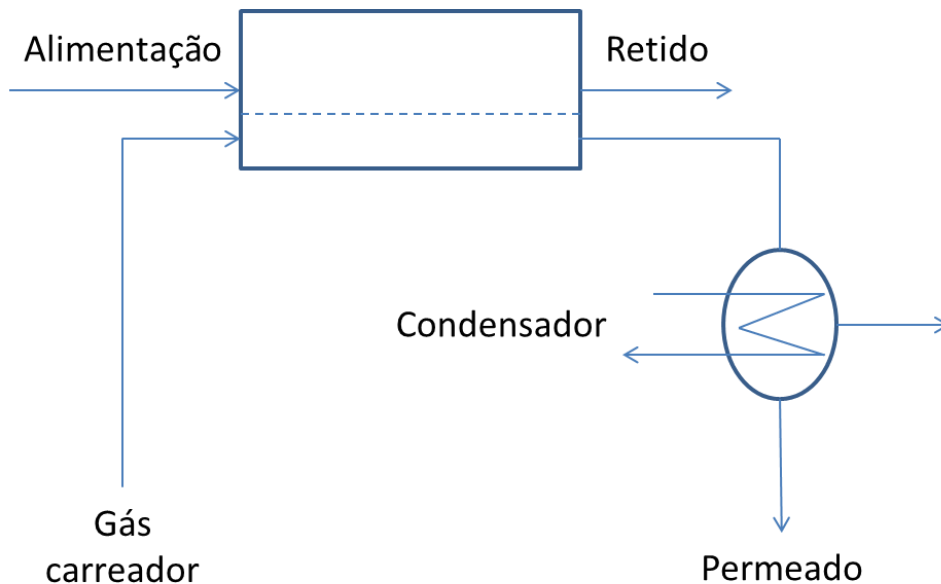


Figura 7: Esquema do processo de pervaporação com gás carreador (MULDER, 1996).

Outro fator importante a ser considerado é o inchamento da membrana densa, que acontece à medida que as substâncias na alimentação são sorvidas (NEEL, 1995; JIANG *et al.*, 2009). Esse inchamento ocasiona uma diminuição na eficiência da separação, diminuindo a seletividade da membrana.

A capacidade da membrana de separar dois componentes em uma mistura binária é caracterizada por dois parâmetros experimentais. O primeiro é o **fluxo de permeado**, representado por  $J$ , definido pela Equação 1:

$$J = \frac{Q}{At} \quad (1)$$

Em que:

Q = massa de permeado que atravessa a membrana;

t = tempo de operação;

A = área da membrana.

O fluxo J é expresso geralmente em  $\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . A seletividade da membrana também é importante, medida a partir de dois parâmetros adimensionais. O parâmetro  $\alpha$  é denominado fator de seletividade, e o parâmetro  $\beta$ , fator de enriquecimento pela Terminology Commission of the European Society of Membrane Science and Technology (NEEL, 1995).

Eles são calculados a partir das composições das misturas de alimentação e permeado, representadas pelas Equações 2 e 3:

$$\alpha = \frac{C'a/C'b}{Ca/Cb} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{C'a}{Ca} \quad (3)$$

Em que:

C'a = concentração do componente selecionado (permeante rápido) no permeado;

C'b = concentração do componente retido (permeante lento) no permeado;

Ca = concentração do componente selecionado (permeante rápido) na alimentação;

Cb = concentração do componente retido (permeante lento) na alimentação;

A pervaporação é utilizada comercialmente em dois principais processos: a desidratação de soluções concentradas de álcool etílico, e a eliminação de compostos orgânicos voláteis da água. No primeiro, mais amplamente estudado, a alimentação contém geralmente cerca de 10% de água e após a separação são produzidas soluções contendo mais de 99% de etanol. Neste caso, a pervaporação consegue resolver com eficácia o problema da destilação azeotrópica, uma vez que a destilação simples não alcança esses níveis de pureza, e a destilação extrativa apresenta um custo mais elevado (BAKER, 2004; NEEL, 1995; MULDER, 1996). A Tabela 1 apresenta dados de algumas misturas azeotrópicas separadas por pervaporação. O segundo processo também é relativamente simples, uma vez que compostos orgânicos voláteis apresentam polaridades bem diferentes da água, além de propriedades de permeação distintas.

Tabela 1: Dados de misturas azeotrópicas separadas por pervaporação com uma membrana de poli(tetrafluoroetileno) contendo aditivo de poli(vinilpirrolidona). Adaptado de MULDER, 1996.

Mistura (X e Y, sendo X o componente selecionado)	Ponto de ebulição (°C)	Temp. de ebulição do azeótropo (°C)	Seletividade		Fluxo de permeado (kg/h.m <sup>2</sup> )
			$\alpha$	$\beta$	
X: Clorofórmio Y: N-hexano	61,2 69,0	60,0	3,9	1,25	2,65
X: Etanol Y: Ciclohexano	78,5 81,4	64,9	16,8	2,89	1,10
X: 1-Butanol Y: Ciclohexano	117,4 81,4	78,0	23,5	17,23	0,30
X: Água Y: Etanol	100 82,8	78,2	2,9	2,68	2,20
X: Metanol Y: Acetona	64,7 56,2	55,7	2,9	2,36	0,65
X: Etanol Y: Benzeno	78,5 80,1	67,8	1,3	1,18	2,90

## 2.6.2. Membranas

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 8 e 9 mostram esquemas das morfologias mais comuns da seção transversal de membranas (HABERT *et al.*, 2006).

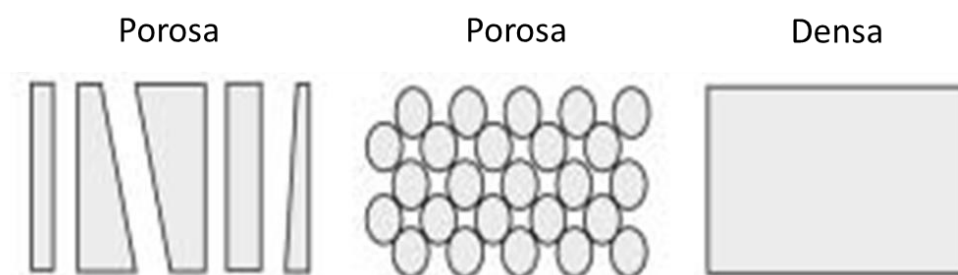


Figura 8: Esquema de morfologias de membranas isotrópicas, seção transversal. Adaptado de HABERT *et al.*(2006).

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 9: Esquema de morfologias de membrana anisotrópicas comerciais, seção transversal. 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 inerte 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 de metais, cerâmicas (HABERT *et al.*, 2006).

#### 2.6.2.1. 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, confere 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. A Figura 10 apresenta as estruturas químicas de algumas unidades formadoras de polímeros mais simples, como o polietileno.

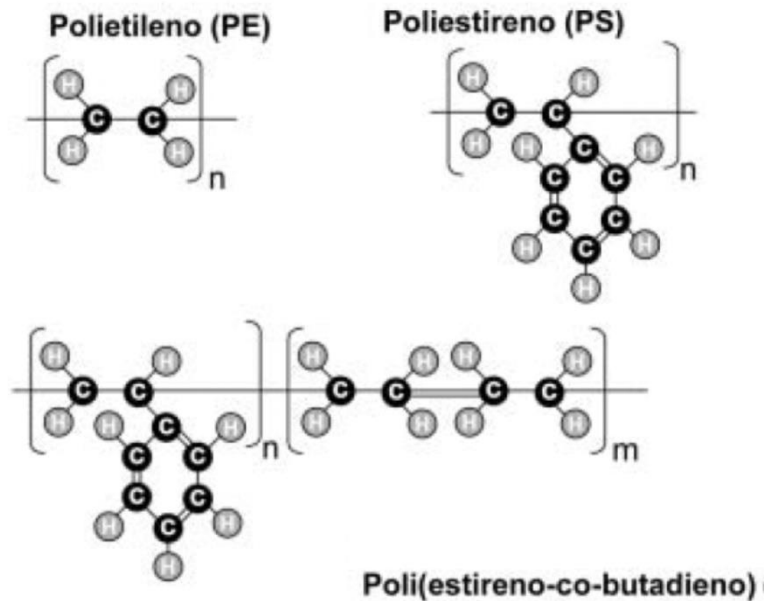


Figura 10: Estruturas químicas de algumas unidades formadoras de polímeros (HABERT *et al.*, 2006).

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 poli(dimetilsiloxano) (PDMS) (LI *et al.*, 2004).

### 2.6.2.2. 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 este 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 2.

*Tabela 2: 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 ( <i>Track-Etching</i> )	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).

### **2.6.2.3. Membranas para pervaporação**

Para utilização em reatores assistidos por 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 que 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 que polímeros com ligações cruzadas (reticulados) corrigem o problema inverso, de excesso de inchamento (MULDER, 1996).

### **2.6.3. Fundamentação para o transporte**

Como já foi mencionado, a força motriz para o transporte de massa através da membrana de pervaporação é o gradiente de potencial químico (JIANG *et al.*, 2009). Considerando-se apenas um componente, podem-se escrever equações simples relacionando o fluxo ( $J$ ) linearmente com a mudança no potencial através da membrana, conforme a Equação 4:

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (4)$$

em que  $J_i$  é o fluxo,  $\mu_i$  representa o potencial químico, e  $x$  a variação da posição na membrana.  $L_i$  nesta equação indica um parâmetro de proporcionalidade, não necessariamente constante, relacionando o potencial ao fluxo. O potencial químico é dado pela Equação 5:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (5)$$

em que  $\mu_i^0$  é o potencial do componente  $i$  a uma pressão  $p^0$  de referência,  $R$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura e  $a_i$  representa a razão  $p_i/p_i^0$ , em que  $p_i$  é a pressão de vapor do componente  $i$ , e  $p_i^0$  a pressão de saturação do mesmo. Derivando a Eq. 5 (para se obter o gradiente de potencial ao longo da espessura da membrana), e substituindo na Eq. 4, obtém-se a Equação 6:

$$J_i = \frac{RTL_i}{p_i} \frac{dp_i}{dx} \quad (6)$$

Se considerarmos as diferenças  $\Delta p_i/\Delta x$  ao invés dos diferenciais do termo  $dp_i/dx$ , tendo  $\Delta x$  como a espessura da membrana  $l$ , resulta na Equação 7:

$$J_i = \frac{P_i}{l} \Delta p_i \quad (7)$$

Em que o termo  $P_i = (RTL_i/p_i)$ . Esse termo é conhecido como coeficiente de permeabilidade. A Equação 7 é a equação básica para o transporte de líquidos e também para o transporte de vapores. Porém, devido à interatividade dos líquidos orgânicos e dos polímeros, o coeficiente de permeabilidade depende da composição e da temperatura, uma vez que os processos envolvidos (sorção e difusão) também o são (MULDER, 1996).

Em caso de comportamento ideal, que pode ser considerado em condições de testes laboratoriais, pois garante-se uma baixíssima pressão de vapor no permeado com o auxílio de uma bomba de vácuo e resfriamento; é possível combinar as equações 4 e 5 para se obter a lei de Fick, conforme Equações 8 e 9:

$$J_i = -L_i RT \frac{d \ln a_i}{dx} \quad (8)$$

ou

$$J_i = -L_i RT \frac{d \ln a_i}{d c_i} \frac{d c_i}{d x} \quad (9)$$

A partir da relação termodinâmica de Flory-Huggins, a atividade de um componente (i) num polímero (j) pode ser obtida pela Equação 10:

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + \left(1 - v_i/v_j\right) \Phi_j + \chi_{ij} \Phi_j^2 \quad (10)$$

Em que  $a_i$  é a atividade do componente i,  $\Phi_i$  é a fração volumétrica do polímero,  $\chi_{ij}$  é o parâmetro de interação de Flory-Huggins,  $V_i$  e  $V_j$  são os volumes totais do componente (i) e do polímero (j) respectivamente. Para um sistema ideal ( $V_i = V_j$  e  $\chi_{ij} = 0$ ), a diferenciação da Equação 10 em relação à  $\Phi_i$  resulta na Equação 11:

$$\frac{d \ln a_i}{d \Phi_i} = \frac{1}{\Phi_i} \quad (11)$$

Se o coeficiente de difusão dependente da concentração  $D_i(c)$  for definido pela Equação 12:

$$D_i(c) = L_i RT \frac{d \ln a_i}{d x} \quad (12)$$

Então, escrevendo as concentrações (c) ao invés das frações molares ( $\Phi$ ) e combinando as Equações 8, 11 e 12, é possível definir o fluxo também em função de um coeficiente de difusão  $D_i$ , como expresso na Equação 13:

$$J_i = -D_i(c) \frac{d c_i}{d x} \quad (13)$$

Esse coeficiente de difusão  $D_i$  é função da concentração. Durante o processo de permeação, a fase líquida na alimentação causa o inchamento na membrana. Sabe-se que esse inchamento é irregular, sendo maior na superfície de contato entre a membrana e a fase líquida, e mínimo no permeado. Isso significa que a concentração (no caso de um líquido puro, atividade) ao longo da membrana varia consideravelmente, e conseqüentemente, é de se esperar que o coeficiente de difusão também sofra tal variação (MULDER, 1996). Geralmente a variação do coeficiente de difusão é representada por uma relação exponencial, conforme apresentado na Equação 14:

$$D_i = -D_{0,i} \exp(\gamma c_i) \quad (14)$$

Nesta equação,  $D_{0,i}$  é o coeficiente de difusão em  $c$  tendendo a zero e  $\gamma$  é uma constante de plastificação. Combinando-se as equações 13 e 14 e integrando com as condições de contorno:

$$c_i = c_{i,mem} \text{ em } x = 0$$

$$c_i = 0 \text{ em } x = \ell$$

Obtém-se a Equação 15:

$$J_i = \frac{D_{0,i}}{\ell} [\exp(\gamma c_{i,mem}) - 1] \quad (15)$$

Essa equação representa o fluxo de um único componente através da membrana, indicando os parâmetros envolvidos no transporte. Em geral, a equação estabelece que se a concentração dentro da membrana aumenta, a taxa de permeação também o faz. Isso implica que a taxa de permeação para um componente é majoritariamente determinada pela afinidade entre o componente e a membrana.

O transporte de misturas através de uma membrana é muito mais complexo. Isso acontece por causa da influência de um componente da mistura sobre o outro, uma vez que as interações químicas acabam alterando várias das propriedades envolvidas, como a atividade. Outro fenômeno importante que ocorre neste processo é a polarização de concentração (HABERT *et al.*, 2006).

Quando se processa uma solução com solutos de baixa massa molar ou macromoléculas utilizando-se processos de separação por membranas, devido à seletividade do processo, sempre haverá aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana. O fato de a concentração do soluto próximo à superfície da membrana ser maior do que no seio da solução provoca um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução. Se o sistema é operado em escoamento tangencial, é possível obter um equilíbrio entre quantidade de soluto que é transportado em direção à membrana, arrastado pelo fluxo de solvente que permeia a membrana, e a quantidade de soluto que se difunde da região próxima à superfície da membrana em direção ao seio da solução. O resultado deste equilíbrio é um perfil de concentração de soluto, próximo à membrana, independente do tempo, o que possibilita o sistema ser operado em condições de regime estabelecido de transferência de massa, ou seja, fluxo de permeado constante. Este fenômeno, conhecido como polarização de concentração, é inerente a qualquer processo de transporte seletivo. Nas operações em escoamento tangencial, a polarização de concentração se estabelece

rapidamente, em questão de minutos. Ela também provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente através da membrana, com conseqüente queda no fluxo permeado, relativa ao fluxo de solvente puro obtido na mesma pressão (HABERT *et al.*, 2006).

A polarização de concentração é fortemente afetada pelas condições de escoamento da corrente da alimentação, quantificadas pelo número de Reynolds ( $Re$ ). À medida que se aumenta a velocidade tangencial da alimentação, a espessura da região polarizada irá diminuir, e como conseqüência, o fluxo de permeado aumenta.

#### 2.6.4. Reatores à membrana em pervaporação

A pervaporação é industrialmente utilizada em conjunto com outras operações, resultando em um processo híbrido, pois com as membranas utilizadas, a vazão de permeado é muito baixa para que o processo seja economicamente interessante se utilizado sozinho (JIANG *et al.*, 2009). Alguns exemplos são a pervaporação acoplada à destilação e a reações (MARCANO e TSOTSIS, 2002). Módulos de pervaporação associados a reatores podem funcionar separando tanto o produto desejado do meio reacional (como, por exemplo, a água de uma solução concentrada de etanol) quanto um subproduto (como, por exemplo, um metabólito indesejado de uma fermentação), como se observa na Figura 11.

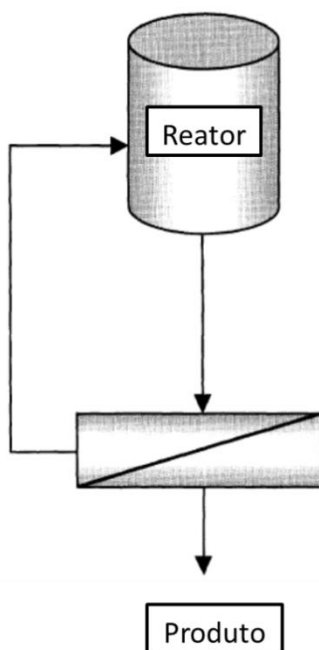
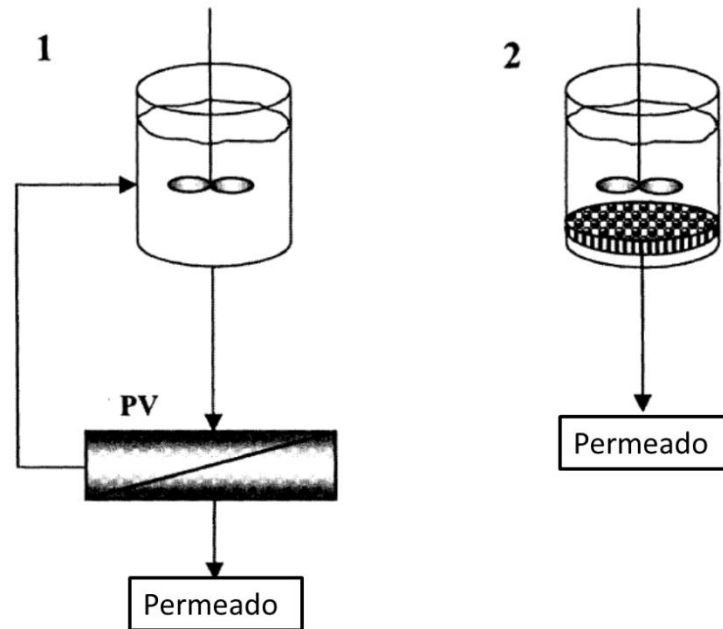


Figura 11: Reator à membrana de pervaporação. Adaptado de (MARCANO e TSOTSIS, 2002).



Observam-se também duas configurações para reatores e biorreatores à membrana de pervaporação: o módulo onde ocorre o processo de pervaporação pode ou não estar inserido no meio reacional. A Figura 12 apresenta um esquema simplificado das duas configurações.



*Figura 12: Duas configurações para um biorreator à membrana de pervaporação. 1 – Módulo PV externo. 2 – Módulo PV integrado.*

Para o módulo de pervaporação separado do meio reacional, observa-se uma boa eficiência, já que há maior flexibilidade ao manipular o reator; também é simples a reposição ou manutenção da membrana utilizada, uma vez que o módulo está separado do meio reacional; além disso, é possível, no caso de biorreatores, manter uma densidade de células, aditivos ou nutrientes que poderiam resultar na geração de torta ou acarretar danos à membrana, caso esta estivesse no meio. Em contrapartida, pode haver problemas de falta de  $O_2$  e esterilização na recirculação; outros fatores negativos seriam a viscosidade alta do mosto fermentado e o estresse sob as células devido às forças de cisalhamento (MARCANO e TSOTSIS, 2002).

Já a configuração com o módulo de pervaporação integrado apresenta uma operação mais simples, não necessita da recirculação e, portanto, não apresenta os problemas relacionados (falta de  $O_2$  e necessidade de esterilização). Esta montagem tem a desvantagem de ser um sistema mais inflexível, em que a membrana pode sofrer danos ou entupimento, além da possibilidade de ocorrer polarização de concentração mais pronunciada que no módulo não integrado, o que diminui o desempenho da membrana (MARCANO e TSOTSIS, 2002).

Reatores assistidos por pervaporação têm sido testados para auxiliar uma série de reações de esterificação, produção de solventes para tintas e resinas de cobertura para pinturas. Em geral, essas aplicações envolvem o uso de membranas hidrofílicas que atuam na remoção de água do produto do reator, seja para purificação deste produto ou para deslocar o equilíbrio da reação em questão (MARCANO e TSOTSIS, 2002).

O grande desafio da operação de biorreatores é separar os produtos principais obtidos da reação sem remover componentes essenciais para o sistema. Por exemplo, na produção de etanol através da fermentação de carboidratos, este é removido do meio fermentativo através de destilação, e o processo consiste em batelada ou batelada sequencial. A intenção era de transformar esse processo em uma operação contínua, em que uma membrana de pervaporação atuaria removendo o etanol do reator, de forma a manter a concentração deste num nível não inibitório. Vários métodos foram propostos para extrair etanol de forma contínua, mas a pervaporação foi um dos mais promissores (MARCANO e TSOTSIS, 2002).

Estudos foram feitos para julgar a viabilidade econômica de utilizar biorreatores de pervaporação para extração contínua de etanol, mas embora os rendimentos na produção fossem de 10 a 20% maiores, os custos com o sistema de resfriamento e os módulos das membranas ainda superam os dos processos tradicionais existentes. A Tabela 3 apresenta um comparativo de alguns dos custos de produção do etanol por batelada tradicional e por biorreator à pervaporação.

*Tabela 3: Custos de produção de etanol (adaptado de MARCANO e TSOTSIS, 2002).*

	Fermentação/ Pervaporação	Batelada Tradicional
Custo total por galão(US\$)	0,813	0,655
Custo anual por galão (baseado em 9 anos de operação(US\$):	0,90	0,73

#### **2.6.5. Biorreatores para produção de biobutanol**

Como foi mencionado anteriormente, o butanol apresenta uma série de características que o tornam um substituto promissor para os combustíveis atuais. Assim sendo, a sua produção a partir de fontes renováveis também tem sido estudada pela comunidade científica (MARCANO e TSOTSIS, 2002). O biobutanol é produzido através de um processo conhecido como fermentação ABE, na qual os produtos finais são: acetona, 1-butanol e etanol. A produção de 1-butanol por esse método é limitada por retroinibição, ou seja, os produtos da reação são tóxicos para os microrganismos que os produzem e inibem o seu crescimento. Segundo

MARCANO e TSOTSIS (2002), para a fermentação com os microrganismos *Clostridium acetobutylicum* e *C. beijerinckii*, o rendimento fica em torno de apenas 20 g/L, dos quais apenas de 8 a 13g são efetivamente de butanol. Duas alternativas têm sido desenvolvidas para melhorar o processo: a produção de cepas mais resistentes para suportar maior quantidade de solventes, e a implementação de técnicas de separação para extrair os produtos diretamente do meio fermentativo. Entre os vários processos de separação, a pervaporação tem sido considerada como um dos mais promissores. Embora resultados como aumento de produtividade de mais de 100% tenham sido obtidos (EZEJI *et al.*, 2007) , mais estudos ainda são necessários para tornar o processo comercialmente viável. A Figura 13 apresenta a montagem em escala de laboratório para um reator englobando fermentação e pervaporação, proposto por LIU e colaboradores (LIU *et al.*, 2011b).

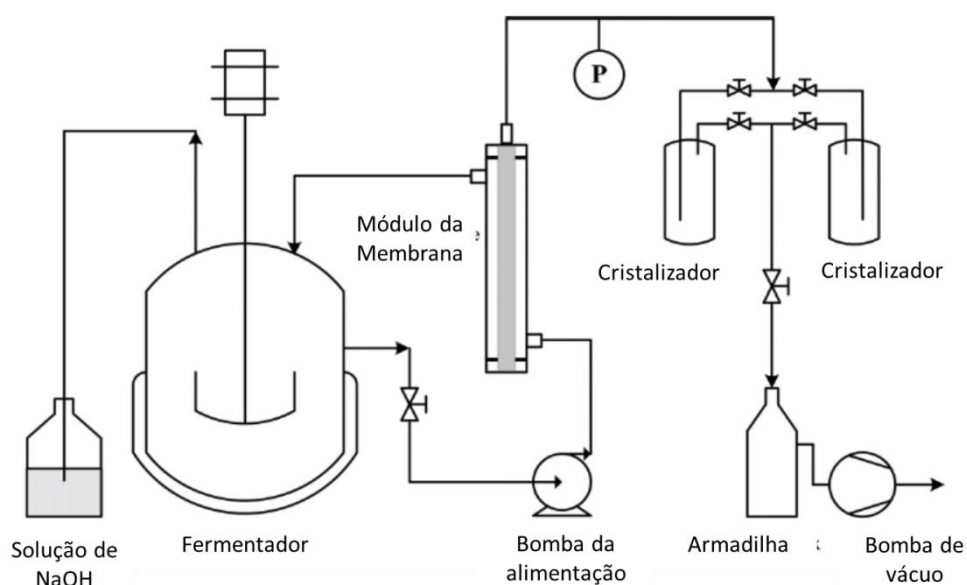


Figura 13: Reator em escala laboratorial para o processo de fermentação ABE acoplado à pervaporação, proposto por Liu e colaboradores (2011b).

#### 2.6.6. PDMS

O poli(dimetilsiloxano), PDMS, 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 14. Essa configuração confere grande flexibilidade ao material (RAO *et al.*, 2007).

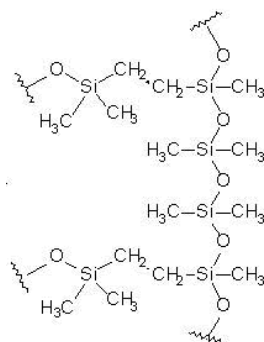


Figura 14: Estrutura do PDMS. (CAMPBELL, 1999)

Uma de suas características é uma baixa temperatura de transição vítrea, de  $-123^{\circ}\text{C}$ , 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).

Wu e colaboradores (WU *et al.*, 2001) trabalharam com membranas de PDMS organofuncionalizadas para remoção de compostos voláteis da água. O grupo trabalhou com membranas modificadas contendo 4 grupos: acetato, etiléter, dimetilamino e piridil, para remoção de cresóis da água em soluções binárias água/cresóis, através de pervaporação. Eles concluíram que as membranas funcionalizadas com os grupos etiléter e dimetilamino, ambos com 20% de funcionalização (em mol), apresentaram os maiores aumentos tanto na seletividade quanto no fluxo. Alguns dos dados obtidos neste trabalho estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Dados da separação de cresóis da água com membranas de PDMS funcionalizadas (WU et al., 2001).

Membrana funcionalizada	Fluxo total (kg.m <sup>-2</sup> por dia)	Fluxo de Orgânicos (kg.m <sup>-2</sup> por dia)	Fator de separação
PDMS	10,0	3,7	28,1
PDMS + etiléter 20%	33,4	14,6	37,4
PDMS + dimetilamino 20%	24,1	13,0	63,7

Li e colaboradores (LI et al., 2004) trabalharam com pervaporação para separação de orgânicos da água. Utilizaram também uma membrana de PDMS com suporte poroso de acetato de celulose, para melhorar a resistência mecânica. As membranas foram utilizadas para separar etanol, metanol, n-propanol e acetona de água. Neste estudo, a membrana apresentou um alto fluxo em relação a vários outros trabalhos, atingindo o valor de 1300 g.m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>, além de seletividade 8,5 para o etanol, valor relativamente competitivo para aplicações comerciais. O ensaio foi realizado com uma alimentação de 5% em massa de etanol e temperatura de 40°C.

Chen e colaboradores (CHEN et al., 2013) já utilizaram PDMS para extração por pervaporação de butanol em um sistema fermentativo ABE (acetona, 1-butanol e etanol) já na presença do meio celular. Neste estudo, foram executados dois ciclos com diferentes formas de operação. No primeiro ciclo, houve o acoplamento intermitente do módulo de pervaporação, ou seja, somente foi realizada pervaporação em parte do período de fermentação, enquanto que no segundo ciclo, a pervaporação esteve presente durante todo o processo. Observou-se que o segundo ciclo apresentou melhores resultados, maior tempo de funcionamento e boas condições de adaptação para o microrganismo. A produtividade foi de 0,205 g.L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, e obteve-se ao final um total de 61,43 g.L<sup>-1</sup> comparado com a faixa de 12 a 20 g.L<sup>-1</sup> da fermentação em batelada usual. As condições de fermentação foram de 37°C e pH sempre acima de 4.

Outros autores também trabalharam com membranas de PDMS compostas para separação de gases (SADRZADEH et al., 2009; RAO et al., 2007), incluindo propano, gás carbônico, metano, oxigênio e nitrogênio.

Utilizando o conceito de membranas de matriz mista, Nour e colaboradores (NOUR et al., 2012) discutiram o efeito da variação no teor de negro de fumo incorporado em membranas de PDMS na seletividade a diferentes gases. Foram analisados H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Foi constatado que a adição de 6% em massa de negro de fumo à membrana permitiu um grande aumento de seletividade em relação ao H<sub>2</sub>, bloqueando de forma eficiente o CH<sub>4</sub>. Resultados na forma de permeabilidade relativa alcançaram o valor de zero para o CH<sub>4</sub>.

Dobrak e colaboradores (DOBRAK *et al.*, 2010) analisaram os efeitos de aditivos cerâmicos nas propriedades químicas e físicas de membranas de PDMS com suporte de poliamida. Neste estudo, foi avaliada a remoção de etanol por pervaporação de misturas de etanol/água. Em relação ao desempenho, os melhores resultados foram obtidos para duas membranas compostas de PDMS/ estireno-butadieno-estireno, sendo que na primeira se obteve um fluxo alto de  $1943 \text{ g.m}^{-2}\text{h}^{-1}$  dos quais  $190 \text{ g.m}^{-2}\text{h}^{-1}$  são de etanol, embora para essa membrana assimétrica porosa, tenha sido obtido o menor fator de separação (3,8). A outra membrana com melhores resultados também de estireno-butadieno-estireno, porém densa simétrica, apresentou fluxo de  $146 \text{ g.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , dos quais  $21 \text{ g.m}^{-2}\text{h}^{-1}$  eram de etanol, e fator de separação de 5,5. A alimentação nos ensaios continha 3% em massa de etanol a  $41^\circ\text{C}$ .

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 radicalares e também por reações de condensação. As membranas utilizadas neste trabalho foram produzidas a partir de selantes comerciais vendidos em depósitos de construção. Estes selantes consistem em misturas de polímeros de silicone que ao reagir liberam ácido acético, como representado pela reação na Figura 15:

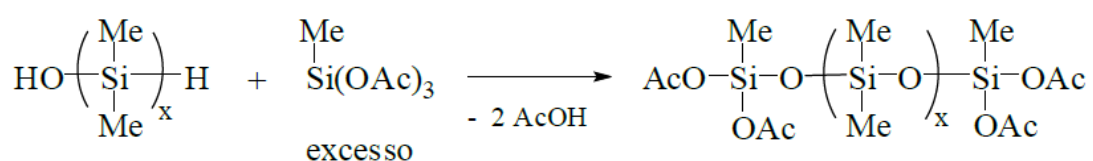


Figura 15: Reação de selantes comerciais de cura Acética

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 o a umidade do ar, os grupos acetoxilas são hidrolisados, continuando a reação de reticulação (Figura 16):

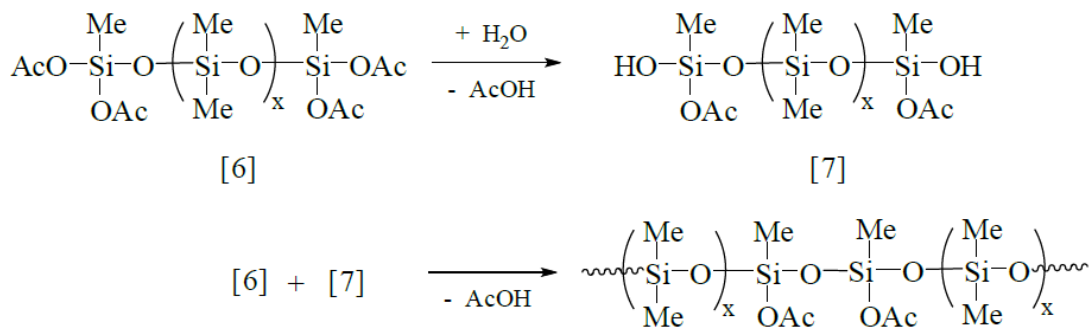


Figura 16: Reação de reticulação de PDMS em selantes de cura acética.

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)

### 2.6.7. Membranas de matriz mista

Em 1960, houve uma rápida expansão nas tecnologias de separação por membranas, em especial de gases. Esse crescimento foi devido aos vários tipos de membranas poliméricas disponíveis na época. Varias 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, a 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 fornecem uma rota facilitada de maneira eficiente. Essa concentração mínima é chamada de limite de percolação (POLLO, 2008).

Há vários fatores a se considerar na produção 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 relação à 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 adição do sólido não pode dificultar a confecção 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 distribuição das partículas na matriz do polímero. Os efeitos sinérgicos das membranas de matriz mista dependem da distribuição homogênea das partículas pela membrana. Esse é um dos desafios na escolha dos materiais, visto que aglomeração de partículas, observada especialmente em altas concentrações de carga, aumenta a distância de difusão nos pontos de aglomeração e gera também espaços entre as partículas da fase sólida, minimizando o efeito sinérgico que se espera observar. Por último, é necessário mencionar a interface polímero/fase sólida. Esse contato deve ser tal que elimine qualquer espaço entre os materiais, mas que não bloqueie o acesso à superfície do sólido ou à sua estrutura porosa (NOBLE, 2011).

#### **2.6.8. 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 gráfitica, 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).

Há dois processos de preparo 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, NH<sub>4</sub>Cl e ZnCl<sub>2</sub>. 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. Seu uso é também reconhecido como uma importante operação unitária na indústria petroquímica. HSU e TENG (2000) relataram a utilização de carvão ativado na produção de capacitores de alto desempenho. ZHOU e colaboradores (2014) trabalharam com a remoção de iodeto gasoso radioativo, presente em usinas nucleares.

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 e material lignocelulósico (FERNANDEZ *et al.*, 2014; HSU e TENG, 2000; KOPAC e TOPRAK, 2007).

### **2.6.9. Principais avanços**

Para separação do butanol através do processo de pervaporação, é necessária uma membrana hidrofóbica. Como já discutido, os materiais poliméricos são a escolha mais razoável devido às

suas propriedades (JIANG *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010). Diversas membranas poliméricas têm sido testadas neste processo, como poli(tetrafluoretileno) (PTFE), polipropileno (PP), e poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Este último exibiu resultados bastante promissores, sendo altamente hidrofóbico, além de apresentar boa estabilidade térmica, mecânica e química, confecção simples e baixo custo (LI *et al.*, 2010).

LI e colaboradores (LI *et al.*, 2010) prepararam uma membrana de três camadas, sendo uma camada densa de PDMS, e outras duas camadas suporte de polietileno, PE, com alta porosidade, para separar uma solução aquosa de butanol por pervaporação. Para uma alimentação contendo 2% de butanol (que está na faixa de concentração obtida no processo fermentativo) a 37°C, obteve-se um fluxo total de 132 g.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, e um fator de separação de 32. Notaram também que o aumento da espessura da camada de PDMS aumenta o fator de separação, mas diminui o fluxo total. Outra observação foi a melhora no desempenho da membrana com a adição das camadas de PE para o 1-butanol, apresentando fluxo entre 20 e 30 g.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> e fator de separação na faixa de 50, comparado com os pouco mais de 10 g.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> e fator de separação de cerca de 40 da membrana de PDMS somente.

LIU e colaboradores (LIU *et al.*, 2011a) estudaram uma membrana de matriz mista contendo PDMS e carga cerâmica (ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) devido à sua estrutura microporosa, e avaliaram fatores como temperatura, vazão de alimentação e concentração da alimentação, para misturas de água e butanol. Obtiveram um fluxo total de 457 g.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, com fator de separação de 26,1 a 40°C e concentração de butanol de 1% em massa.

Em outro trabalho, foi estudado o desempenho desse mesmo tipo de membrana aplicado diretamente ao processo de fermentação ABE para produção de butanol. Foi obtido um fluxo médio de butanol de 0,048 g.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, para uma concentração de 4,5g/L de butanol, visto que se observa inibição do microrganismo numa faixa de 5 a 10 g/L. O fator de separação obtido foi de 16,7. Um ponto importante abordado foi a incrustação na superfície membrana, que resultou numa flutuação nas medições de desempenho (por isso a utilização de um valor médio). A membrana pode ser facilmente limpa com água, e seu desempenho recuperado (LIU *et al.*, 2011b).

Para trabalhos com outras membranas, YEN e colaboradores (YEN *et al.*, 2012) estudaram o efeito da adição de nanotubos de carbono a uma membrana de PEBA, que consiste em um copolímero de éter e amida. Foram comparadas membranas sem carga, com 5% e com 10% em massa de nanotubos de carbono, num sistema de pervaporação incorporado ao mosto fermentado do processo ABE. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5:

*Tabela 5: Fluxo e seletividade obtidos por YEN, para membranas de PEBA com adição de nanotubos de carbono a 37°C.*

Membranas	Fluxo de butanol ( $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$\alpha$
PEBA	9	17,4
PEBA + 5% NT	16	19,4
PEBA + 10% NT	15	18,0

Foi sugerido que o excesso de nanotubos na membrana acima de 5% pode acabar ocupando um espaço útil de transferência de massa, e por isso a redução de desempenho.

BORISOV e colaboradores (2014), estudaram o comportamento de membranas de poli[1-(trimetilsilil)-1-propino] (PTMSP), preenchidas com 1 a 3% em massa de PDMSM,  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-]_n$  para pervaporação de misturas de 1-butanol/água. Constataram que a adição do PDMSM possibilitou aumento de até 75% no fluxo total e de 67% do fator de separação. Membranas de  $30\mu\text{m}$  de espessura preenchidas com 2% de PDMSM exibiram um fluxo de  $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , e fator de separação de 128 para soluções de 2% em massa de butanol a  $25^\circ\text{C}$ .

Zhou e colaboradores (2011) trabalharam com uma membrana de PDMS preenchida com alto teor de silicalitos de 65% em massa, para a separação de soluções aquosas diluídas ABE por pervaporação. O objetivo do trabalho foi estudar o efeito de várias variáveis como temperatura, pressão, composição da alimentação e concentração da alimentação, utilizando a solução ABE e soluções binárias. Observou-se um fluxo de butanol de cerca de  $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  para  $35^\circ\text{C}$  e 1% de butanol em massa para uma solução binária butanol/água.

### **3. OBJETIVO**

#### **3.1. Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho foi preparar e caracterizar membranas de matriz mista densas hidrofóbicas para separação de misturas etanol, butanol e acetona em água por pervaporação.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos propostos para alcançar o objetivo geral são apresentados abaixo:

- Preparar membranas compostas densas de poli(dimetilsiloxano), PDMS, com adição de diferentes quantidades de carvão ativado.
- Caracterizar as membranas produzidas quanto ao inchamento em água, 1-butanol e etanol;
- Caracterizar as propriedades de transporte das membranas sintetizadas

#### 4. MATERIAIS E METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Alimentos e de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química da UFMG e nos laboratórios de Físico-Química e de Materiais do Departamento de Química do ICEX da UFMG.

O estudo foi dividido nas seguintes etapas:

- Preparo de membranas densas de PDMS com e sem carga (carvão ativado);
- Caracterização do carvão ativado quanto à área superficial e granulometria, e das membranas por espessura, inchamento, microscopia eletrônica de varredura (MEV) análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de Infravermelho (FTIR).
- Determinação das propriedades de transporte: permeabilidade gasosa ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) por meio de ensaios de permeação de gás, fluxo permeado e seletividade, por meio dos testes de pervaporação com as membranas densas de PDMS com e sem adição de carvão, a fim de avaliar os efeitos do teor de carvão ativado, temperatura e composição da alimentação.

##### 4.1. Materiais e reagentes

Os materiais utilizados são apresentados abaixo:

- Cola de silicone comercial Polystic cura acética preparada a partir de misturas de Metiltriacetoxissilano e Etiltriacetoxissilano. Alguns dados de caracterização estão apresentados na Tabela 6:

*Tabela 6: Características da cola Polystic.*

<b>Estado físico</b>	Antes de cura: líquido pastoso Após a cura: Sólido
<b>Forma</b>	Antes da cura: pasta tixotrópica Após a cura: borracha elástica
<b>Cor</b>	Incolor
<b>Odor</b>	Característico
<b>Temperatura de decomposição</b>	> 120°C
<b>Temperatura de transição vítrea</b>	- 124°C
<b>Ponto de ebulição</b>	Não se aplica (produto sólido após a cura)
<b>Densidade (antes da cura)</b>	0,95

- 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 (Merck);

#### **4.2. Preparo e caracterização do carvão ativado**

O carvão ativado utilizado estava em grânulos e foi cominuído manualmente com o auxílio de um gral e pistilo de porcelana até passar por uma peneira da série Tyler de 400 mesh, ou seja, 38  $\mu\text{m}$  de abertura. Este procedimento teve como objetivo aumentar a área específica do carvão e facilitar sua dispersão na solução polimérica usada para o preparo da membrana. Em seguida, o carvão ativado foi tratado termicamente numa estufa a 120°C por 1 hora, a fim de remover água e outros materiais adsorvidos. A caracterização da área superficial foi realizada pelo método de fisissorção de nitrogênio (Quantachrome, modelo Nova1000). Resumidamente, a amostra foi degaseificada numa câmara de vácuo a 200°C, durante 4 horas. Essa temperatura foi mantida por uma manta térmica que envolve 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 de -195,7°C. Em seguida, o processo consistiu em admitir pequenas quantidades de  $\text{N}_2$  em etapas até que se atingisse o equilíbrio. A partir dos dados de volume de adsorvato e das pressões coletadas, foi possível calcular, a partir da equação de BET (Brunauer, Emmet, Teller) a área superficial do carvão.

#### **4.3. Preparo das membranas de PDMS**

As membranas foram preparadas pelo método de espalhamento, que consiste na preparação de uma solução contendo certa concentração de polímero, espalhamento dessa solução numa superfície, seguido da evaporação do solvente. Foram testadas inicialmente três razões PDMS/tolueno (massa/volume): (1:2); (1:2,5); (1:3), das quais a última produziu soluções homogêneas e as membranas com melhores propriedades físicas e de manuseio. Para as membranas com adição de carga, foram escolhidas as quantidades de 0,5, 1 e 2% de carga, em

massa, em relação ao polímero, visto que maiores quantidades produziram membranas muito frágeis e de fácil rompimento.

#### 4.3.1. Preparo da solução de PDMS

Pesou-se inicialmente o frasco plástico com tampa, juntamente com a barra magnética, visto que o silicone comercial é um gel muito viscoso, o que torna mais difícil a inserção da barra magnética posterior à pesagem. Em seguida, pesou-se o silicone e tampou-se o frasco imediatamente, a fim de impedir a secagem do mesmo. O frasco foi então levado para a capela, onde foi destampado e foi feita a adição de tolueno. Em seguida, o frasco foi novamente tampado e submetido à agitação magnética, a 25°C, durante cerca de 40 minutos, até a obtenção de uma solução homogênea. Durante esse processo, foi adicionada a carga, quando preparadas membranas de matriz mista. As quantidades de material utilizado estão representadas na Tabela 7 abaixo:

*Tabela 7: Quantidades dos materiais utilizados na confecção das membranas*

Carga na membrana em relação ao polímero (% massa)	Volume de tolueno(mL)	Massa Silicone (g)	Massa Carvão (g)
0	37	12,2184	0
0,5	39	13,0561	0,0657
1	39	13,0819	0,1399
2	40	13,3520	0,2623

#### 4.3.2. Preparo da superfície e espalhamento/evaporação da solução

Foram utilizadas placas de acrílico e teflon como superfícies para espalhamento da solução polimérica. Adicionaram-se várias camadas de fita crepe nas bordas da placa a fim de controlar a espessura da membrana. Inicialmente, foram testadas placas com 6 e 10 camadas de fita, mas foram selecionadas as placas com 10 camadas, que proporcionaram a produção de membranas com maior resistência física e menor índice de rompimento quando da remoção da placa. A solução polimérica foi vertida no suporte logo após a agitação. Em seguida, utilizou-se um bastão de vidro para espalhamento da solução na placa, deixando a membrana com espessura uniforme. Depois, as membranas foram secas na capela durante 24 horas, na temperatura ambiente (cerca de 25°C). Durante o processo de secagem, foi necessário manter as placas tampadas com o auxílio de uma câmara, visto que a exaustão da capela promovia uma remoção muito rápida do solvente, fazendo com que as membranas resultantes se tornassem frágeis e rompessem no processo de remoção da placa. Após a secagem, as

membranas foram submetidas ao aquecimento numa estufa a 120°C durante uma hora, para remoção de umidade, solvente residual e impurezas.

#### **4.4. Caracterização das membranas**

Nesta etapa, foram caracterizadas as membranas com e sem carga de carvão ativado. O objetivo dessas análises foi caracterizar as membranas de matriz mista de PDMS e observar o efeito da carga nas propriedades morfológicas e térmicas dos filmes com diferentes teores de carvão ativado.

##### **4.4.1. Espessura das membranas**

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 5 pontos para cada membrana e considerou-se a média dos valores registrados (YEOM e LEE, 1996).

##### **4.4.2. Teste de inchamento**

Foram cortados pequenos fragmentos de 2cmx2cm das membranas e mediu-se a massa inicial. Em seguida, os fragmentos foram mergulhados em diferentes solventes e deixados em repouso por 7 dias. Ao final do período, mediu-se novamente a massa e calculou-se a diferença em % de massa através da Equação 16:

$$\text{Inchamento} = \frac{\text{massa final} - \text{massa inicial}}{\text{massa inicial}} \times 100\% \quad (16)$$

Os solventes analisados foram água destilada, etanol, 1-butanol e uma mistura entre H<sub>2</sub>O e etanol (50% v/v). Analisaram-se as membranas antes e após o tratamento térmico. A análise foi efetuada em triplicata (YEON e LEE, 1996).

##### **4.4.3. Análise termogravimétrica, TGA**

Os testes de TGA (TA Instruments, modelo TGA 5000) foram realizados utilizando porta-amostra de platina e gás de arraste nitrogênio. Aproximadamente 8 mg da amostra foram aquecidos de 30°C até 800°C, a 10°C/min, sob atmosfera de N<sub>2</sub>, a uma vazão de 25mL/min (LI *et al.*, 2008).



#### **4.4.4. Espectroscopia na região do Infravermelho**

Foram obtidos espectros de infravermelho à temperatura ambiente pela técnica de reflectância total atenuada (Attenuated Total Reflectance - ATR) com diamante, em um aparelho Bruker Alpha, com software opus 7.2. O procedimento consistiu em limpar a superfície do aparelho com algodão e acetona, e secar com um lenço de papel. Em seguida, posicionou-se a amostra na superfície do equipamento onde uma pequena sonda foi pressionada contra a mesma. Acionou-se então o equipamento que emitiu a radiação infravermelha sobre a amostra e registrou os espectros (ROCHA, 2006).

#### **4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura, MEV**

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. 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 à 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 inseriram-se as amostras para visualização superior e foram feitas as imagens de três pontos diferentes de cada amostra, em diferentes ampliações. Em seguida, o mesmo foi feito para as amostras com visualização transversal (MARQUES, 2009).

#### **4.4.6. Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)**

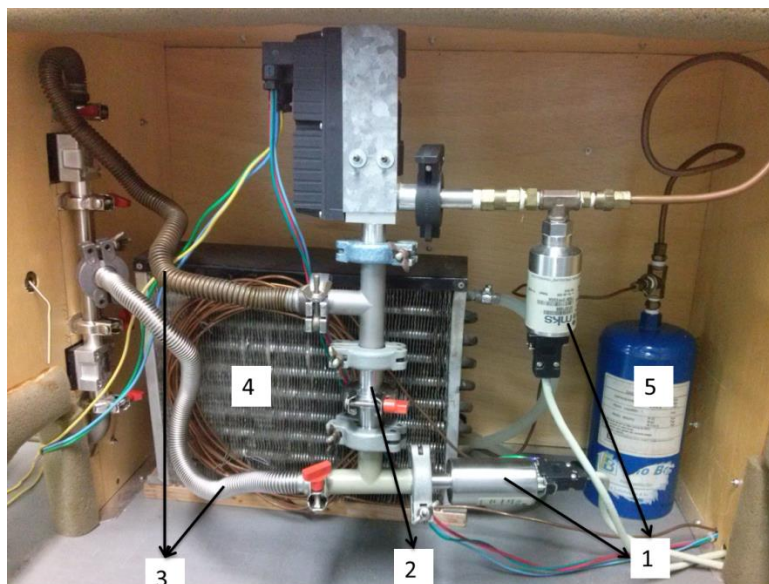
As informações relativas ao volume livre e intensidade foram obtidos por um sistema de coincidência rápido-rápido Ortec, com resolução temporal de 240 ps. As amostras foram preparadas em temperatura ambiente na forma de sanduíche (fonte  $^{22}\text{Na}$  entre duas amostras), sendo a atividade da fonte aproximadamente de 27 microCi. Os espectros experimentais, obtidos no EVMP foram analisados pelo ajuste de  $n$  componentes, utilizado o programa *Positronfit Extended*. A análise forneceu o tempo de vida médio ( $\tau$ ) e a intensidade ( $I$ ) relativa às espécies positrônicas (o-Ps, Ps e p-Ps). Os valores do *pickoff* reproduzido pelo equipamento foram plotados em uma planilha de Excel e o valor de volume livre foi calculado utilizando a equação que representa o modelo de Nakanishi (SALES, 2008).

#### 4.4.7. Determinação das propriedades de transporte

As propriedades de transporte investigadas foram o fluxo e a seletividade (fator de separação  $\alpha$  e fator de enriquecimento  $\beta$ ). Foram avaliados os efeitos do teor de carga nas membranas, da temperatura dos testes de pervaporação, além da composição da alimentação, a fim de simular as condições de um mosto fermentativo.

##### 4.4.7.1. Teste de permeação de gás

Os testes de permeação de gás foram feitos em montagem específica previamente estabelecida e disponibilizada pelo Departamento de Química da UFMG. A montagem está ilustrada na Figura 17. O módulo inclui também a bomba de vácuo e um computador para tratamento dos dados, ambos localizados fora da câmara apresentada na figura.



*Figura 17: Sistema de permeação de gás. (1): manômetros; (2): célula da membrana; (3): canais conectados à bomba de vácuo; (4) trocador de calor; (5) cilindro de gás.*

O teste consistiu na passagem de um gás através da membrana durante dois minutos, com uma coleta de dados das pressões nos dois lados da membrana a cada 0,5 segundo. Foram testados os gases  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ . As membranas foram submetidas a 24 horas de vácuo antes do ensaio para retirada de quaisquer impurezas, e o tempo de vácuo entre os testes foi de 15 minutos. A partir das inclinações das retas obtidas foram determinadas as permeabilidades das membranas. Neste teste, apenas as membranas de PDMS e PDMS com 1% de carvão ativado foram analisadas. As permeabilidades foram calculadas a partir da Equação 17:

$$P = \frac{133,32V_mV_c l}{(5,17 p_u - 0,1 p_d)RTA} \left( \frac{dp_d}{dt} \right) \quad (17)$$

Em que:

$P$  = Permeabilidade em barrer;

$V_m$  = Volume molar de gás na CNTP, igual a  $0,0224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ;

$V_c$  = Volume calibrado na parte inferior da membrana, em  $\text{cm}^3$ ;

$l$  = Espessura da membrana, em cm;

$p_u$  = Pressão na face superior da membrana, em psi;

$p_d$  = Pressão na face inferior da membrana inferior, em torr;

$R$  = Constante dos gases, em  $(\text{PA m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ ;

$T$  = temperatura do experimento, em K;

$A$  = Área da membrana, em  $\text{cm}^2$ ;

$dp_d/dt$  = Inclinação da reta no estado estacionário, em torr/s.

#### 4.4.7.2. Testes de pervaporação

Os testes de pervaporação foram realizados em montagem própria existente no laboratório de Físico-Química do Departamento de Química da UFMG. A montagem encontra-se ilustrada na Figura 18, seguida da descrição dos itens marcados na imagem.

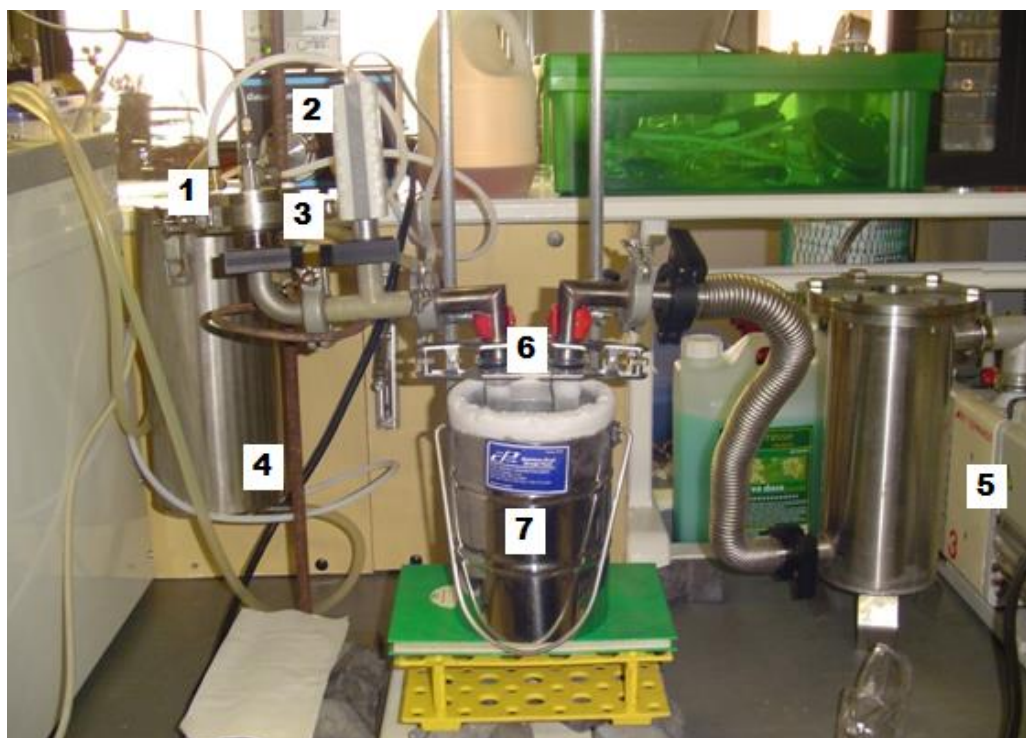


Figura 18 – Montagem utilizada para teste de pervaporação.

Os seguintes materiais foram utilizados na montagem:

- (1) Tanque de alimentação contendo solução aquosa de 1-butanol/etanol/acetona;
- (2) Bomba de engrenagem (Cole Parmer);
- (3) Célula de permeação;
- (4) Camisa térmica revestindo o tanque;
- (5) Bomba de vácuo (Edwards);
- (6) Cristalizador tipo tubo em “U”;
- (7) Banho de nitrogênio líquido.

As membranas utilizadas nestes testes foram cortadas em formas de discos de diâmetro igual a 9 cm.

O procedimento utilizado nos testes consistiu no bombeamento da solução de alimentação, presente no tanque (1) por meio da bomba de engrenagem (2) até a célula de permeação (3), onde estava localizada a membrana. A vazão da bomba foi mantida constante em todos os testes, igual a 1286 mL/min. O tanque de alimentação (1) foi encamisado (4), a fim de manter a temperatura constante durante todo o ensaio. Um controlador de temperatura foi inserido no sistema de maneira a manter este parâmetro constante durante os ensaios. O concentrado retornava para o tanque de alimentação (1), ou seja, a solução foi permanentemente recirculada.

A bomba de vácuo (5) foi utilizada para reduzir a pressão ao longo de toda tubulação até atingir a célula de permeação (3), representada na Figura 19.



*Figura 19 – Célula de permeação dos testes de pervaporação.*

O permeado, que foi condensado ao entrar em contato com nitrogênio líquido (7), foi recolhido em um cristalizador tipo tubo em “U” (6). O cristalizador está ilustrado em detalhe na Figura 20.



Figura 20 – Tubo tipo U utilizado para coleta do permeado.

O permeado foi recolhido, pesado e submetido à análise por cromatografia gasosa e Karl Fischer para caracterização de sua composição. Também foi feita a amostragem da alimentação para avaliação da composição química ao longo do teste. A alimentação foi coletada nos mesmos tempos que o permeado, ou seja, com 4 e 8 horas, além de uma amostragem no início do teste. Para avaliação das propriedades de transporte das membranas produzidas e considerando suas possíveis aplicações em uma biorrefinaria, foram utilizadas soluções aquosas sintéticas de 1-butanol, acetona e etanol como alimentação nos testes de pervaporação.

Foram avaliados os efeitos da concentração da solução de alimentação, temperatura e teor de carvão ativado nas membranas, conforme descrito na Tabela 8 a seguir.

Em relação às concentrações de solventes, a proporção entre acetona, 1-butanol e etanol adotada corresponde à proporção produzida pelo microrganismo *Clostridium acetobutylicum*, no processo conhecido por fermentação ABE, como mencionado na revisão da literatura. Foram exploradas concentrações menores e maiores devido à mudança de concentração que ocorre durante o processo fermentativo, a qual estaria submetido o módulo da membrana.

As temperaturas foram escolhidas a fim de investigar melhores desempenhos da membrana em torno da temperatura utilizada para esse processo que usualmente fica em torno dos 37°C.

As quantidades de carga na membrana foram escolhidas tendo em vista a homogeneidade e propriedades físicas dos filmes preparados. Cumpre ressaltar que a membrana de PDMS sem carga foi utilizada como referência nos ensaios.

*Tabela 8: Faixa de variação das variáveis investigadas nos testes de pervaporação.*

Concentração (g.L <sup>-1</sup> ) Butanol/acetona/etanol	Temperatura(°C)	Teor de carga na membrana (% massa)
6/3/1	25	0,5
12/6/2	40	1
24/12/4	55	2

Os efeitos das variáveis foram investigados fixando-se duas delas e variando a terceira, conforme apresentado na Tabela 9, semelhante a um plano experimental em cruz. Assim, para o teste 1, investigou-se a membrana de PDMS sem carga não tratada termicamente, a fim de verificar a possível presença de solvente residual na membrana. Já os testes de 2 a 5 foram realizados a fim de investigar o efeito da porcentagem de carga nas membranas. Os testes de 5 a 7 permitiram a investigação do efeito da temperatura. Já os testes 5, 8 e 9 foram realizados para investigação do efeito da concentração da alimentação. Como variáveis resposta, foram utilizados o fluxo e a seletividade, por meio do fator de enriquecimento e fator de separação.

*Tabela 9: Planejamento dos testes de pervaporação.*

	Concentração Alimentação (g.L <sup>-1</sup> )			Temperatura(°C)	carga(% massa)
	Butanol	Acetona	Etanol		
teste 1	12	6	2	25	0
teste 2	12	6	2	25	0,5
teste 3	12	6	2	25	0
teste 4	12	6	2	25	2
teste 5	12	6	2	25	1
teste 6	12	6	2	40	1
teste 7	12	6	2	55	1
teste 8	6	3	1	25	1
teste 9	24	12	4	25	1

O fator de separação  $\alpha$  foi calculado segundo a Equação 18 a seguir (a exemplo do Butanol):

$$\alpha = \frac{[But]_{perm}/[H_2O]_{perm}}{[But]_{alim}/[H_2O]_{alim}} \quad (18)$$

Em que:

$[But]_{alim}$  – Concentração do butanol na alimentação;

$[But]_{perm}$  – Concentração do butanol no permeado;

$[H_2O]_{alim}$  – Concentração de água na alimentação;

$[H_2O]_{perm}$  – Concentração de água no permeado;

O fator de enriquecimento  $\beta$  é a razão entre a concentração da substância de interesse no permeado e na alimentação, conforme a Equação 19 (a exemplo do Butanol):

$$\beta = \frac{[But]_{perm}}{[But]_{alim}} \quad (19)$$

Para  $\alpha$  e  $\beta$ , as concentrações foram expressas em % de massa.

O fluxo ( $J$ ) foi calculado dividindo-se a massa total de permeado pelo tempo e pela área da membrana, obtendo-se um resultado em  $g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$  conforme a Equação 20:

$$J = \frac{m}{a \cdot t} \quad (20)$$

Em que:

$m$  – massa, em g;

$a$  – área da membrana, em  $m^2$ ;

$t$  – tempo, em horas.

#### 4.4.7.3. Cromatografia Gasosa

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  $\mu$ L da amostra já devidamente diluída (1/5 para a alimentação, e 1/200 para o permeado, solvente água) 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  $\mu$ m 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 à 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 10:

*Tabela 10: Parâmetros da análise cromatográfica.*

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

#### 4.4.7.3.1. Preparação da amostra:

Foram preparados padrões de soluções de 1-butanol, acetona e etanol nas concentrações de 2000, 5000 e 8000 ppm cada, para adequação à sensibilidade do equipamento. Esses valores foram em seguida transformados em % de massa, para adequação aos resultados da pervaporação, na qual é possível medir apenas a massa de permeado com precisão.

O próximo passo foi a diluição das amostras de alimentação e permeado recolhidos. As amostras do permeado foram diluídas numa proporção de 25 µL para 5 mL, com base no preparo dos padrões, supondo-se que o permeado continha concentrações próximas das substâncias puras, uma vez que a membrana de silicone deveria reter quase toda a água. Assim sendo, a concentração da amostra estaria na faixa de 5000 ppm, sendo corretamente medida no equipamento. Já para a alimentação, cuja concentração era conhecida (dependendo do teste, entre 6 e 24 g.L<sup>-1</sup> para o 1-butanol e valores proporcionais para acetona e etanol, respectivamente) e muito menor que a das substâncias puras, foi feita a diluição necessária para ser detectada na mesma faixa pelo equipamento, sendo diluída 5 vezes. A análise foi feita em triplicata para cada amostra.

#### 4.4.7.4. Karl Fischer

Para a titulação de Karl Fischer, as amostras foram previamente pesadas numa balança analítica e inseridas num titulador automático (SCHOTT, Titroline KF). Observou-se a formação de duas fases em algumas das amostras, por isso, foi necessário consumir toda a amostra



gerada pelo processo de pervaporação para que se obtivesse um resultado confiável. Por esse motivo, o ensaio foi repetido para cada amostra tantas vezes quanto cada alíquota recolhida permitiu.

Primeiramente o recipiente do titulador foi preenchido com aproximadamente 50 mL de metanol. Em seguida, acionou-se o equipamento, que titulou a umidade presente no frasco e no metanol (adicionando o reagente Karl Fischer) para que esta não interferisse na análise. A amostra foi recolhida numa seringa e mediu-se a massa numa balança analítica. Em seguida, injetou-se uma alíquota no recipiente do titulador e mediu-se novamente a massa da seringa, obtendo-se a massa injetada de amostra. Iniciou-se o equipamento, que foi inserindo lentamente o reagente Karl Fischer (Vetec) cuja especificação é de quantificar, no máximo, 5mg de água por mL de reagente. A adição do reagente prosseguiu até o ponto final (potenciométrico) da titulação. O equipamento forneceu diretamente o resultado em %massa.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Área superficial de carvão ativado

O teste de BET revelou que o carvão ativado utilizado possui área superficial de 855 m<sup>2</sup>/g, valor relativamente alto segundo KOPAC e TOPRAK (2007), que mencionam amostras consideradas altas de 770 m<sup>2</sup>/g. O carvão analisado estava na faixa granulométrica menor que 400 mesh Tyler (38 µm). O gráfico produzido pelo software está representado na Figura 21. Os dados da curva e do *single point* estão representados na Tabela 11.

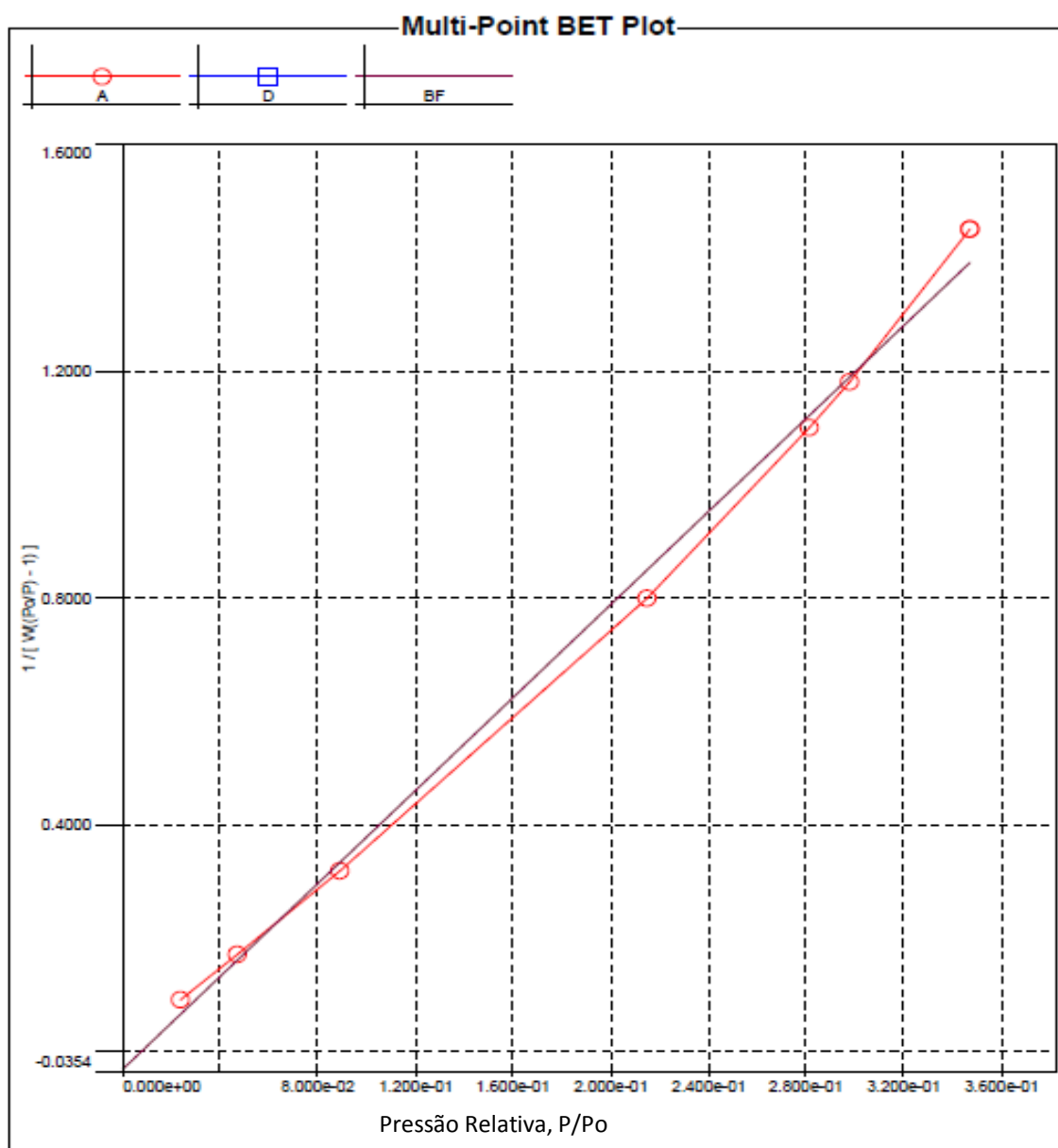


Figura 21: Curva da análise da área superficial do carvão ativado por BET.

Tabela 11: Dados da análise BET

Dados da curva	Intercepto	Inclinação	Coefficiente de correlação R	Área da superfície	
	$-3,215 \times 10^{-2}$	4,107	0,997820	855	
Dados de ponto único	Pressão relativa(P/Po)	Volume (cc/g)	$1 / [ W((P/Po) - 1) ]$	Inclinação	Área superficial
	$3,46917 \times 10^{-1}$	292,9877	1,4506	4,1815	833

## 5.2. Caracterização das membranas

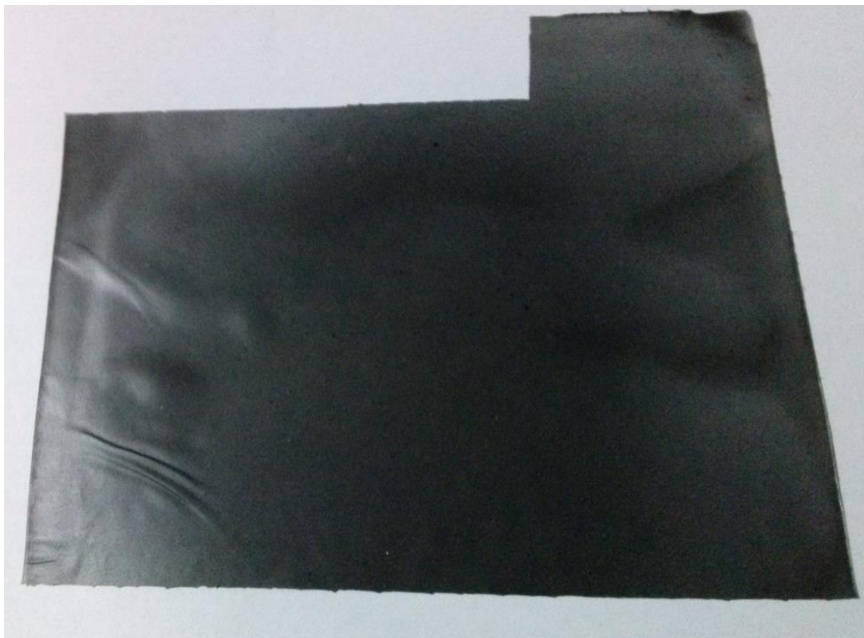
As imagens das membranas estão representadas nas Figuras 22 a 25. A Figura 22 refere-se ao polímero PDMS sem a adição de carvão, enquanto as Figuras 23, 24 e 25 referem-se às membranas contendo 0,5%, 1% e 2% de carvão ativado, em massa, em relação à quantidade de PDMS.



Figura 22: Imagem da membrana de PDMS sem carga.



*Figura 23: Imagem da membrana de PDMS com 0,5% de carvão ativado, em massa.*



*Figura 24: Imagem da membrana de PDMS com 1% de carvão ativado, em massa.*



*Figura 25: Imagem da membrana de PDMS com 2% de carvão ativado, em massa.*

A partir das Figuras 22 a 25, observa-se que as membranas obtidas apresentaram-se homogêneas a olho nu, e sem presença de defeitos visíveis. Foi possível verificar uma diminuição da elasticidade dos filmes com o aumento de carga nas membranas, o que facilitou o manuseio.

Inicialmente as membranas preparadas foram dispostas em placas de acrílico, mas houve uma grande dificuldade em retirar as membranas das placas devido à forte aderência ao acrílico, de forma que as membranas rasgavam durante sua remoção das placas. Por esse motivo, optou-se por utilizar placas de teflon apenas, uma vez que nesse material a remoção das membranas foi mais fácil, embora ainda fosse um procedimento trabalhoso. Notou-se também a presença de várias partículas de poeira que aderiram facilmente às membranas, mesmo todo o trabalho sendo realizado dentro da capela.

Outra questão importante foi a maior espessura nas bordas das membranas, problema causado devido a uma pequena curvatura nas placas, fazendo com que a solução polimérica escorresse lentamente para as extremidades durante o processo de reticulação.

Quanto à carga adicionada nas membranas, foi possível perceber que as membranas com carga apresentaram melhor resistência física, e, portanto maior facilidade de remoção da placa. Acima de 2% de carga, no entanto, as membranas sintetizadas apresentaram-se muito quebradiças e frágeis, motivo pelo qual se preparou membranas apenas até essa concentração de carga.

Em suma, apesar dos fatores discutidos, as membranas não apresentaram grandes defeitos ou furos que inviabilizassem sua utilização no módulo de pervaporação.

### 5.2.1. Espessura das membranas

Os valores da espessura de cada membrana estão apresentados na Tabela 12.

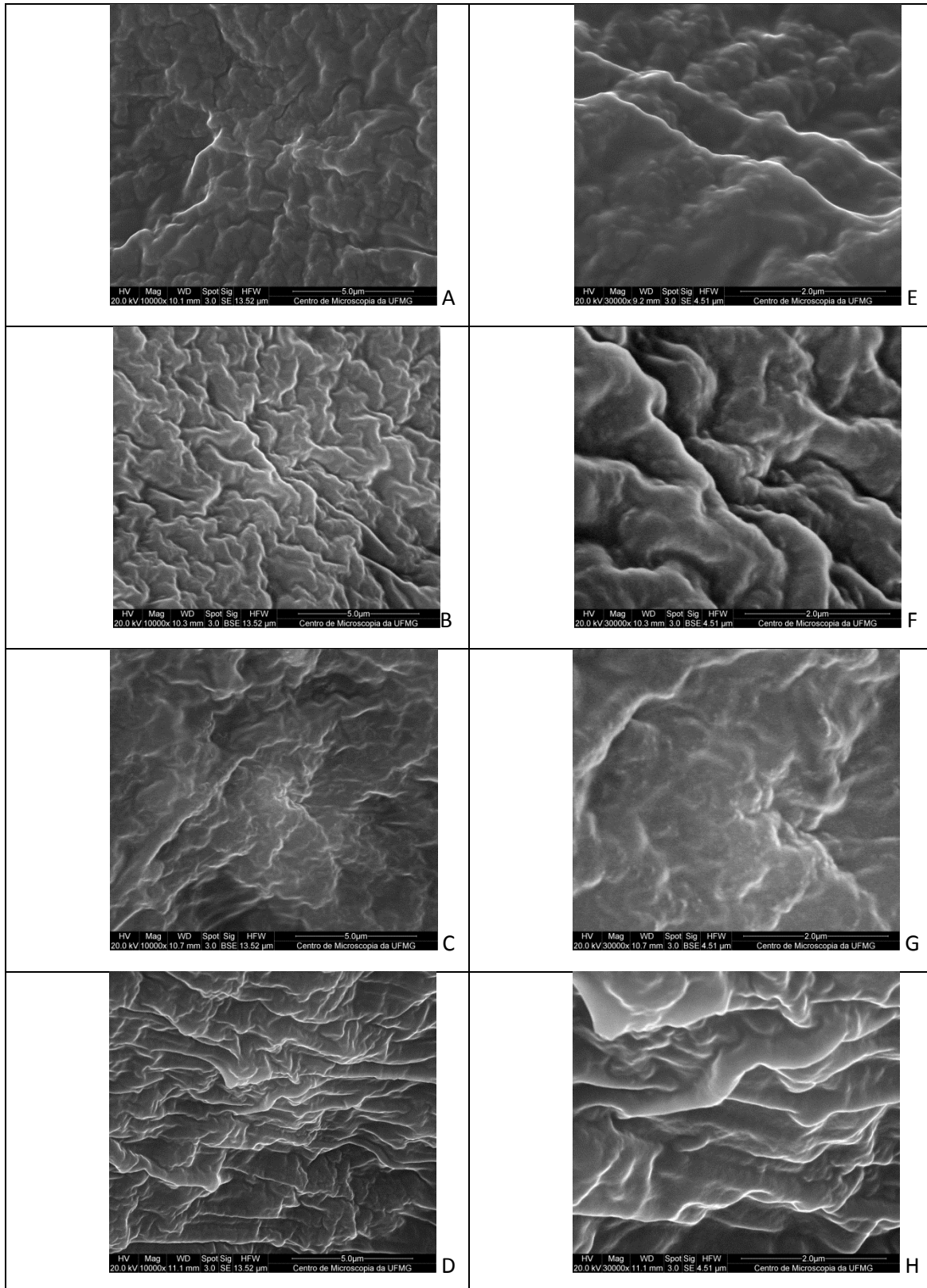
*Tabela 12: Resultados da medição da espessura das membranas.*

Membrana (% carga)	Espessura (mm)		
	Média	Desvio padrão	desv pad (%)
0%	0,088	0,004	4
0,5%	0,17	0,02	13
1%	0,22	0,04	18
2%	0,129	0,004	3

A partir dos valores coletados, não foi possível notar nenhuma tendência ou relação direta entre a espessura das membranas e o teor de carvão utilizado. Os valores encontrados para a espessura das membranas apresentaram-se relativamente altos (algumas membranas comerciais atingem até 0,004mm), o que acarreta redução do fluxo (JIANG et al., 2009). Entretanto, como este trabalho consiste numa primeira tentativa de preparo das membranas, optou-se por preparar membranas densas integrais e testá-las mesmo com espessuras maiores do que membranas anisotrópicas semelhantes produzidas em outros trabalhos. Vale destacar, contudo, que as membranas com 0% e 2% de carga apresentaram um desvio percentual baixo em relação às restantes.

### 5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura, MEV

As imagens de MEV das membranas estão apresentadas na Figura 26 a seguir.



*Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das membranas de PDMS. A, B, C e D: Membranas com 0%; 0,5%, 1% e 2% de carvão ativado na transversal, com 10000 vezes de aumento. E, F, G e H: Membranas com 0%; 0,5%, 1% e 2% de carvão ativado na transversal, com 30000 vezes de aumento.*

A textura “enrugada”, presente em todas as imagens é característica do silicone. A partir das imagens obtidas, não foi possível observar separação de fases entre o carvão e o silicone, nem aglomeração do mesmo em alguma região da membrana. Notou-se, especialmente nas imagens com 30000 vezes de aumento, a presença de pequenos grumos distribuídos uniformemente por toda a superfície das membranas, mas não foi possível dizer se estes seriam fragmentos do silicone não dissolvido ou fragmentos do carvão. É provável, contudo, que haja entre eles fragmentos de silicone, uma vez que os grumos aparecem também na membrana sem carga. Estes, no entanto, apresentam-se na faixa nanométrica.

Não foi possível também notar diferenças ou relações diretas entre as imagens e a quantidade de carga presente em cada membrana.

Não foram incluídas as imagens da vista superior, pois elas não exibiram diferenças em relação às imagens na transversal.

### 5.2.3. Teste de inchamento

Os resultados do teste de inchamento para as membranas sem carga e com 1% de carvão sem tratamento térmico estão apresentados na Tabela 13.

*Tabela 13: Resultados dos testes de inchamento em diferentes solventes para membranas sem tratamento térmico.*

Solução/Reagente	Dados	Teste de Inchamento	
		PDMS	PDMS + 1% Carvão
H <sub>2</sub> O	Membrana	PDMS	PDMS + 1% Carvão
	% média	0,3	0,0
	Desvio padrão	0,3	0,2
N-Butanol	Membrana	PDMS	PDMS + 1% Carvão
	% média	-24	-9
	Desvio padrão	1	3
Etanol	Membrana	PDMS	PDMS + 1% Carvão
	% média	-6	-7
	Desvio padrão	3	2
H <sub>2</sub> O:Etanol (1:1 em volume)	Membrana	PDMS	PDMS + 1% Carvão
	% média	-0,09	-0,2
	Desvio padrão	0,07	0,2

No caso do H<sub>2</sub>O, observou-se um inchamento muito pequeno, que corresponde à incompatibilidade da água com o silicone, de caráter hidrofóbico, tendendo, portanto a não



absorver água. A presença de carvão não interferiu neste resultado. Para todos os demais solventes testados, observou-se uma perda de massa, o que não era esperado, uma vez que as membranas deveriam inchar, absorvendo/adsorvendo os solventes e com isso aumentando sua massa. Essa perda de massa foi mais acentuada no caso do 1-butanol, o qual tem maior caráter apolar, sendo o solvente com a maior afinidade pela membrana. Houve também perda de massa para o etanol puro, embora em menor quantidade. Já no caso da solução de etanol e água, o resultado foi uma variação quase desprezível das massas, semelhante ao da água pura. Em todos os casos, não foi possível destacar uma relação clara entre a variação de massa e a porcentagem de carga nas membranas.

Esses resultados poderiam ser um indicativo da presença de solvente residual nas membranas, o qual supostamente foi removido na presença dos solventes utilizados no teste de inchamento.

Os resultados foram então analisados junto aos testes de TGA, a fim de verificar a possível retirada desse suposto solvente ou outro contaminante da membrana, e procedeu-se ao tratamento térmico das membranas a 120°C durante uma hora, conforme descrito na metodologia. A temperatura foi escolhida com base nas temperaturas dos possíveis contaminantes na membrana, que seriam o tolueno, com temperatura de ebulição de 111°C, e o ácido acético, que é liberado ao longo da reação de reticulação, com temperatura de ebulição de 118°C. Posteriormente, foi realizado um novo teste de inchamento com as membranas tratadas. Os resultados do teste de inchamento para as membranas tratadas termicamente foi apresentado na Tabela 14.

Analisando os resultados da Tabela 14, observou-se que o resultado geral de inchamento persistiu, mesmo após o tratamento térmico, ou seja, quase nenhuma alteração nas massas para a água, uma perda de massa mais acentuada para o 1-butanol, seguida pela perda de massa para o etanol, e também uma variação menos significativa para a mistura entre água e etanol. Houve um comportamento atípico no caso da membrana com 1% de carga em relação ao etanol, em que houve uma perda significativa de massa da membrana, equivalente à perda observada no 1-butanol. Em geral, esses resultados indicaram que os álcoois etanol e 1-butanol atuaram como extratantes de algum material residual presente na membrana, que, mesmo após tratamento térmico, não foi completamente removido. Um exemplo disso é o inchamento da membrana de PDMS sem carga em 1-butanol que diminuiu de  $-24 \pm 1$  (sem tratamento térmico) para  $-8,3 \pm 0$  (com tratamento térmico).

Tabela 14: Resultados do teste de inchamento para membranas após tratamento térmico.

Solução/Reagente					
H <sub>2</sub> O	Membrana	PDMS	0,5% Carvão	1% Carvão	2% Carvão
	% média	-0,8	0,3	-0,4	-0,2
	Desvio padrão	0,2	0,1	0,3	0,0
N-Butanol	Membrana	PDMS	0,5% Carvão	1% Carvão	2% Carvão
	% média	-8,3	-6,0	-8,4	-6,8
	Desvio padrão	0,0	0,8	0,2	0,5
Etanol	Membrana	PDMS	0,5% Carvão	1% Carvão	2% Carvão
	% média	-7,2	-1	-8,3	0
	Desvio padrão	0,5	1	0,3	3
H <sub>2</sub> O:Etanol (1:1 em volume)	Membrana	PDMS	0,5% Carvão	1% Carvão	2% Carvão
	% média	-2,0	0	-0,7	-0,1
	Desvio padrão	0,3	1	0,1	0,1

Como o silicone utilizado é de cura acética, a hipótese levantada foi a de que o tempo do experimento, 7 dias, foi suficiente para que o ácido acético fosse extraído da membrana sólida para reagir com os álcoois presentes no meio, numa reação de esterificação como apresentado na Figura 27:

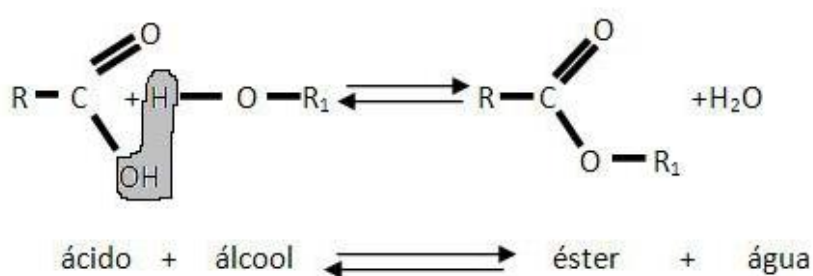


Figura 27: Reação de esterificação.

Neste sentido, o butanol foi mais efetivo na extração pela maior afinidade com a matriz do PDMS. Os testes de termogravimetria e infravermelho foram utilizados para confirmar esta hipótese.

#### 5.2.4. Análise termogravimétrica, TGA

Os testes de TGA preliminares foram realizados com membranas de PDMS sem carvão e com 1% de carvão, antes e após o tratamento térmico. Os resultados estão representados na Figura 28.

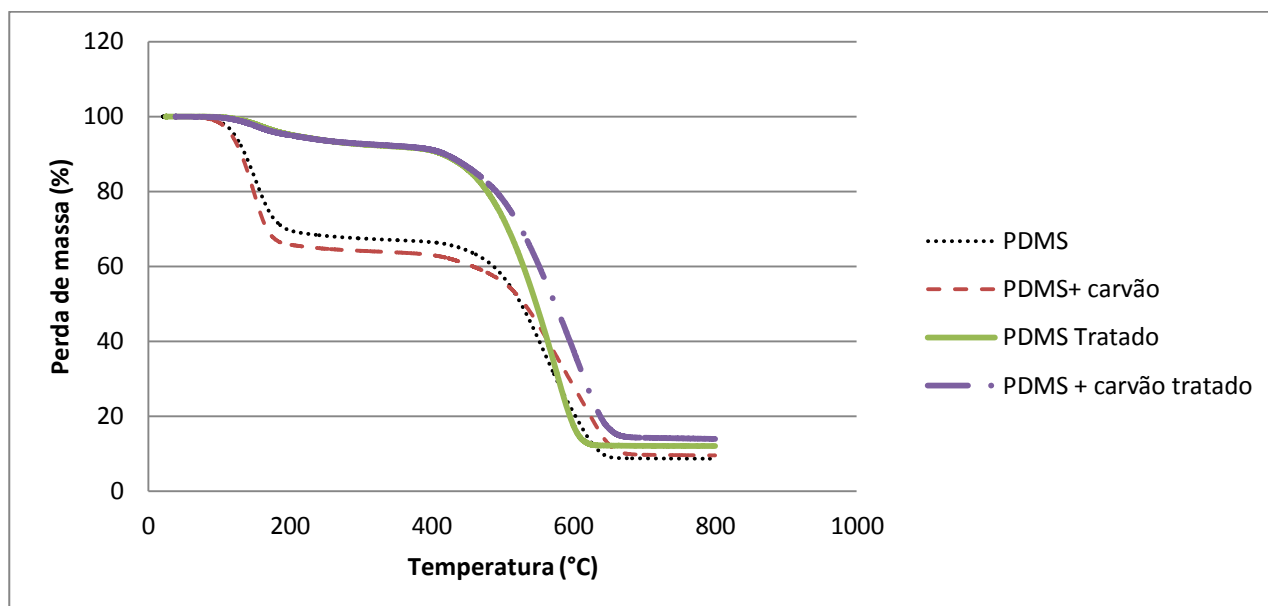


Figura 28: Termogramas obtidos para as membranas de PDMS sem carga e com 1% de carvão ativado a fim de comparar o efeito do tratamento térmico.

As membranas de PDMS sem tratamento térmico apresentaram perda de massa em torno de 30% ao atingir 110°C. Essa perda se deve provavelmente ao ácido acético resultante do processo de reticulação, que pode ter sido retido no interior do filme polimérico, uma vez que a reação necessita da entrada de umidade no filme, e o ácido acético liberado no interior demora mais para deixar a membrana. A membrana com carvão apresentou uma perda de massa ligeiramente maior que a membrana sem carga nesta faixa de temperatura, que pode ser devido à água, gases ou outros componentes adsorvidos no carvão. A partir desses dados, optou-se por tratar as membranas a 120°C por uma hora. As membranas tratadas apresentaram uma perda de massa de menos de 10%, que pode ser devido à remoção de água, gases ou outras substâncias adsorvidas, indicando que o tratamento térmico foi efetivo na remoção de uma parte dos componentes voláteis da membrana. A degradação do material, no entanto, ocorreu na mesma faixa de temperatura do que nas membranas sem tratamento, o que provavelmente indica que a estrutura não foi significativamente alterada pelo tratamento térmico.

O PDMS apresenta uma degradação térmica que geralmente inicia em torno de 350-400°C relativa aos grupos -CH<sub>3</sub> 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 silanois podem ocasionar a queda de até 50°C nessas temperaturas de degradação. Há registros na literatura também de que na presença de oxigênio, observa-se o início da degradação em temperaturas de até 200°C. A degradação de grupos orgânicos ligados ao Si (como o grupo acetóxi mencionado na reticulação) pode resultar em produtos gasosos, ocasionando a queda de temperatura mencionada. Esses fatores poderiam explicar a queda de massa contínua que se observou a partir dos 200°C e que persistiu até a degradação das cadeias principais observada nos 400-500°C (JOVANOVIC *et al.*, 1998).

Assim sendo, os resultados das análises de TGA para as membranas tratadas estão representados nas Figuras 29 a 32, em função do teor de carvão ativado nas mesmas. Foram realizados testes para as membranas antes e depois da pervaporação.

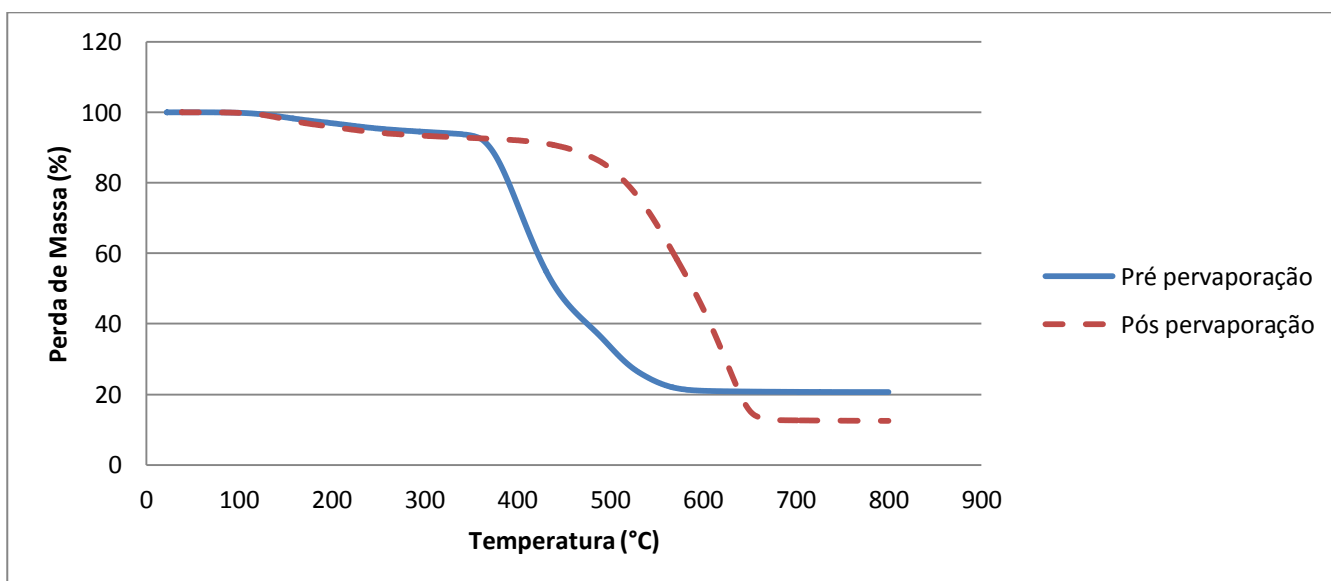


Figura 29: Termogramas obtidos para membranas de PDMS sem adição de carvão ativado.

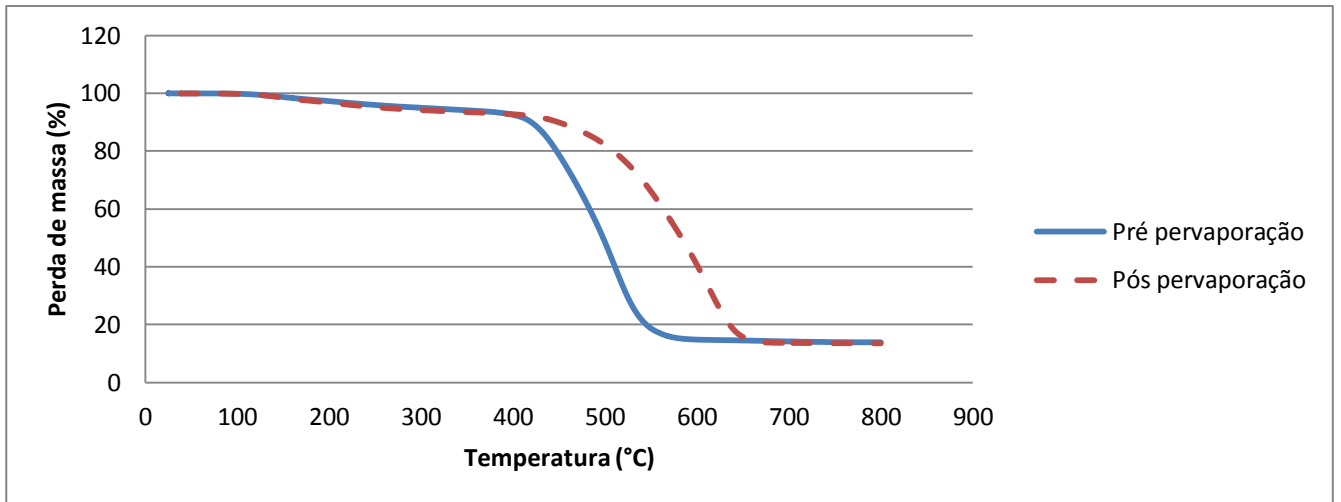


Figura 30: Termogramas obtidos para membranas de PDMS contendo 0,5% de carvão ativado, em massa.

Observou-se que para a membrana sem carga, a amostra pós-pervaporação apresentou uma resistência térmica maior do que a amostra pré-pervaporação. Esse fato se repetiu para as membranas com carga, sendo que o efeito pareceu diminuir com o aumento de carga presente na membrana. Uma possível explicação seria a consideração de que, como o PDMS utilizado é comercial, a permeação da solução aquosa de ABE tenha extraído algum material ainda presente na membrana, possivelmente até com alteração química no filme que permaneceu. Entretanto a saída deste material não foi observada nos ensaios analíticos de cromatografia. Observa-se também que a adição de carvão ativado às membranas reduz significativamente esta possível alteração química da membrana.

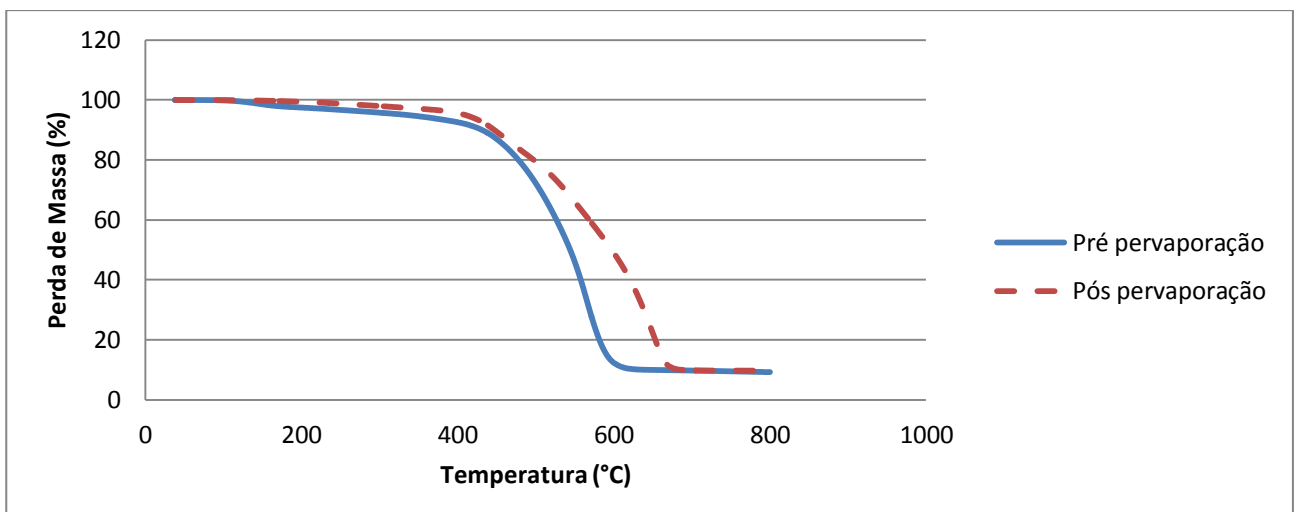


Figura 31: Termogramas obtidos para membranas de PDMS com 1% de carvão ativado, em massa.

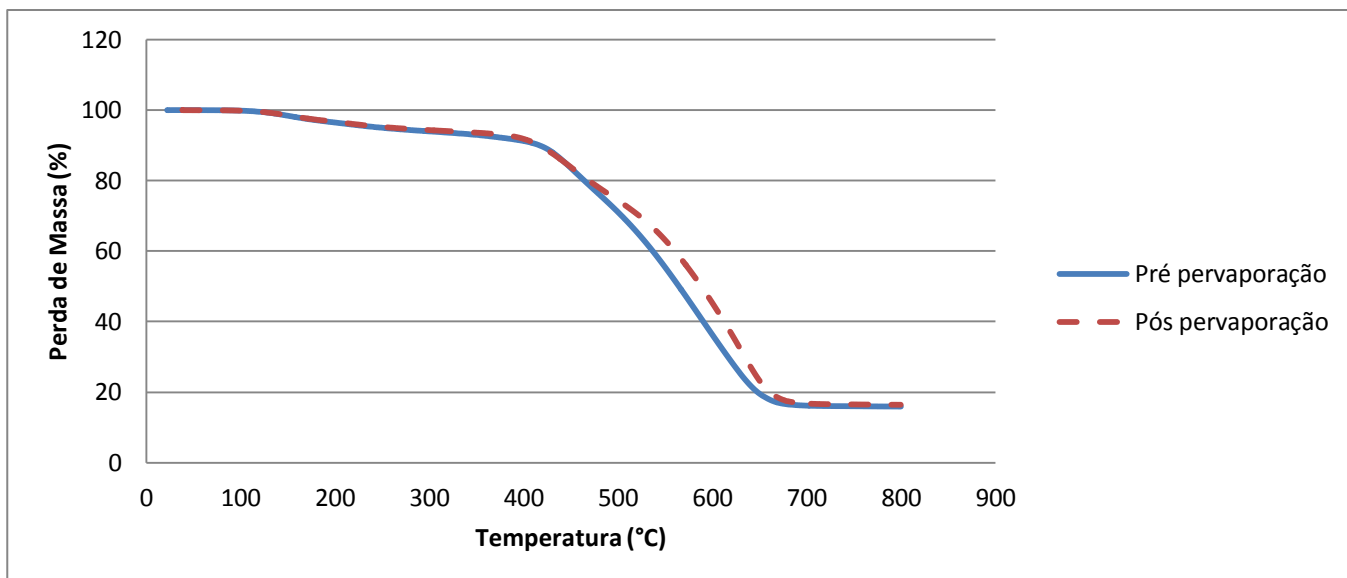


Figura 32: Termogramas obtidos para membranas de PDMS com 2% de carvão ativado, em massa.

### 5.2.5. Espectroscopia de Infravermelho

Os resultados de FTIR das membranas de PDMS tratado termicamente com teores de carvão ativado variando de 0 a 2% em massa estão representados na Figura 33.

Em todas as amostras analisadas, observou-se que não existe absorção a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , região típica de estiramento simétrico de hidroxilas do PDMS não reticulado, indicando que houve reticulação do polímero.

Foram observadas bandas na região de  $2852\text{ a }2962\text{ cm}^{-1}$ , características de estiramento simétrico e assimétrico de ligações C—H de carbono alifático. Não foram identificados presença de grupos C—H de aromáticos, indicando ausência do tolueno usado como solvente.

Foram observadas bandas a  $1412\text{ e }1258\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1007\text{ e }1074\text{ cm}^{-1}$ , características de estiramento das ligações Si—O—Si da cadeia principal do PDMS. Bandas a  $865, 795\text{ e }699\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento da ligação Si—CH<sub>3</sub>.

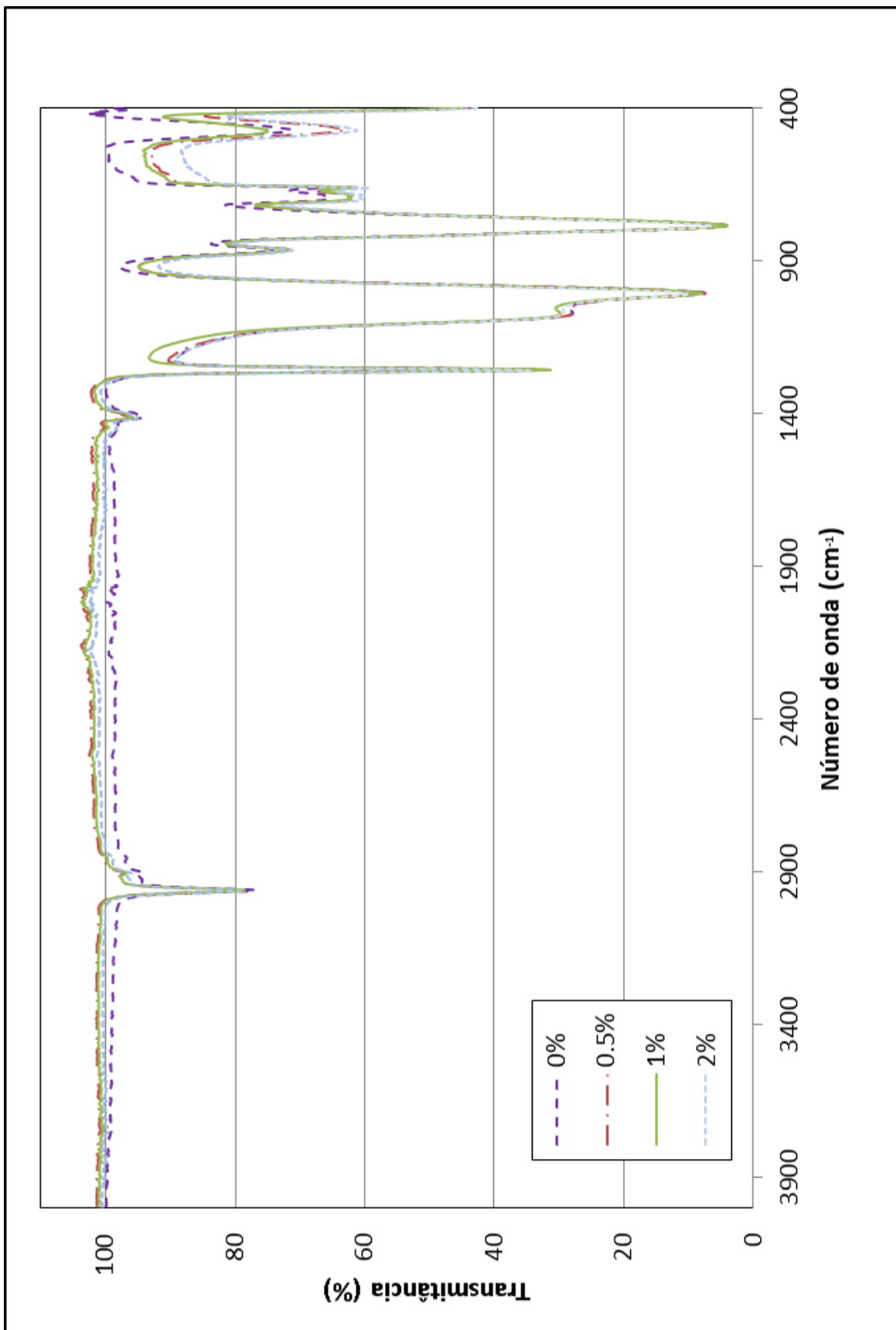


Figura 33: Espectros de infravermelho das amostras de membranas de PDMS com 0, 0,5; 1 e 2% em massa de carvão ativado.

Observou-se ausência de bandas de absorção em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que caracterizariam a presença de carbonila, provavelmente de ésteres, oriundos da reticulação acética do PDMS. Estas bandas estariam acompanhadas de outras bandas, de  $1180$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , que não foram visualizadas ou se confundiram com deformações C—H típicas dos grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ .

Considerando as amostras de PDMS tratado termicamente com teores de carvão ativado variando de 0 a 2% em massa, foram observadas bandas de absorção nas mesmas regiões citadas anteriormente, indicando que não houve variação significativa dos espectros com a adição do carvão. Este resultado indicou que o carvão ativado utilizado, pelo fato de ter sido adquirido comercialmente, não apresentou resíduos de celulose e/ou lignina em sua composição. Resultado semelhante foi observado na literatura (ROCHA, 2006).

Os resultados dos testes de infravermelho não confirmaram a hipótese da existência do éster proveniente da reação da Figura 16, entre um ácido e um álcool, e também da presença de ácido acético na membrana ou solvente tolueno, visto que não aparecem as bandas da carbonila nem do anel aromático. Isso pode significar que, com o tempo de armazenamento, que foi de 8 meses, o ácido acético e o tolueno saíram da membrana, evaporando-se, enquanto o teor de  $-\text{Si}-\text{OAc}$  foi pequeníssimo. Existe ainda a possibilidade de haver outras espécies químicas na membrana que não foram identificadas dada a sua similaridade com as bandas de absorção do PDMS.

#### **5.2.6. Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP)**

O tamanho e a forma das frações de volume livre do filme polimérico influenciam as propriedades de transporte. O valor do tempo de vida médio da espécie ortopositrônica ( $\tau_3$ ) está diretamente correlacionado com o volume livre do material e a concentração desse volume é indicada pela componente de intensidade ( $I_3$ ). Os resultados de volume livre determinados por espectroscopia de vida média de pósitrons são apresentados na Figura 34.



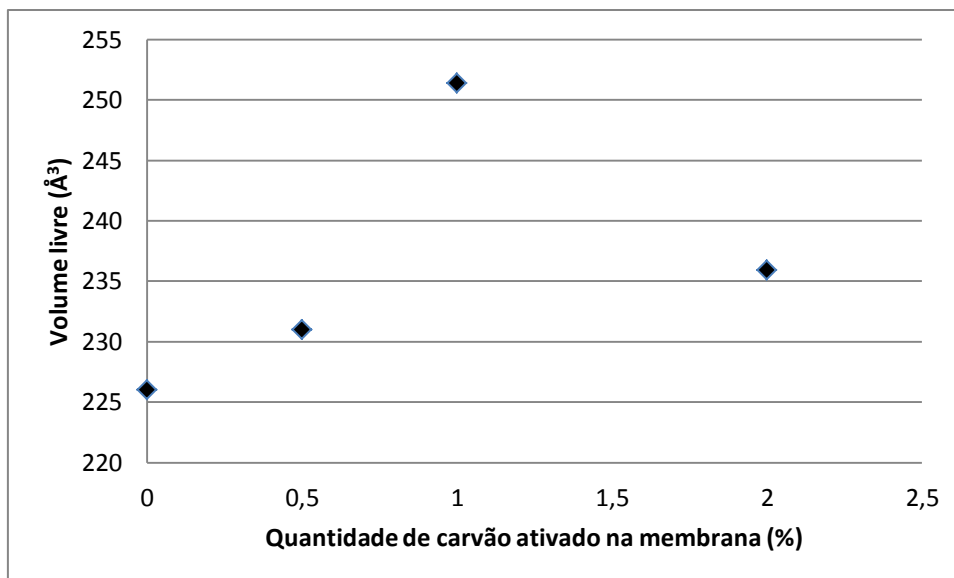


Figura 34: Resultados de volume livre obtidos por EVMP para as membranas de PDMS com e sem carvão ativado.

As membranas apresentaram um aumento no volume livre nas concentrações de carga de 0 até 1%, concentração em que houve um pico máximo, seguido por um decréscimo para a membrana de 2%. Esse comportamento indicou que a adição da fase sólida de carvão ativado modificou significativamente o arranjo das cadeias poliméricas, que se organizaram de forma a apresentar um volume maior. A queda no volume livre para membranas de 2% de carga pode significar também um excesso de carvão na estrutura, modificando novamente assim a forma como as cadeias se arranjaram. Essas diferenças nos valores das membranas de 0,5, 1 e 2% de carvão pressupõe arranjos diferentes de acordo com a quantidade de carga adicionada. Um outro fator que corrobora esta hipótese é a diferença nos testes de TGA para as membranas utilizadas, que exibiram diferentes resistências térmicas.

## 5.2.7. Propriedades de transporte

### 5.2.7.1. Permeação de gás

Os resultados dos testes de permeação de gás estão dispostos nas Figuras 35 e 36, para as membranas de PDMS sem carga e preenchidas com carvão ativado, com 1% em massa, respectivamente. Adotou-se a membrana com 1% em massa por ser o ponto central da faixa investigada (0 a 2,0%). O teste de permeação de gás foi realizado para verificar se as membranas produzidas eram densas. Ambas as membranas apresentaram relações lineares do aumento de pressão com o tempo, indicando que as mesmas são estruturalmente densas, livres de defeitos.

Foram observadas diferenças significativas em relação às permeabilidades de cada gás testado, em função da presença ou não de carga, conforme a Tabela 15. Em geral, a adição de carvão resultou num aumento de permeabilidade para quase todos os gases estudados exceto o CO<sub>2</sub>, provavelmente devido à sua grande área superficial, que permitiu a passagem de maior quantidade de gás através da membrana. Desta forma, acredita-se que a adição de carvão aumentou o número de sítios disponíveis para a sorção dos gases no material. Por outro lado, a sorção do CO<sub>2</sub> parece ter sido reduzida, provavelmente porque o mecanismo de sorção do tipo Henry deve prevalecer sobre o mecanismo tipo Langmuir, de modo que a adição de carvão, no caso específico do CO<sub>2</sub>, causou um efeito mais significativo na redução da sorção e do volume livre para difusão, comparado aos demais gases. Houve também maior sorção dos gases CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> cujas estruturas são apolares e assemelham-se mais à de produtos orgânicos em relação aos outros gases. Isso é um indicativo da hidrofobicidade da membrana. A análise da Tabela 16 indica que as seletividades para os gases CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> diminuíram com a adição de carga às membranas, o que pode ser entendido como resultante de uma sorção maior destes gases.

*Tabela 15: Permeabilidades das membranas de PDMS com e sem carvão ativado para diferentes gases*

Gás	Membrana sem carga (Barrer)	Membrana 1% carvão (Barrer)
CH <sub>4</sub>	767,36	911,96
CO <sub>2</sub>	813,75	700,17
H <sub>2</sub>	158,18	302,30
N <sub>2</sub>	77,58	267,56
O <sub>2</sub>	259,27	851,21

*Tabela 16: Valores de seletividade ideal de pares gasosos para membranas de PDMS com e sem carga.*

α Par gasoso	Carga das membranas	
	0% carga	1% carga
α CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1,06	0,77
α CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	4,85	3,02
α O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	3,34	3,18
α H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	2,04	1,13
α CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	10,49	2,62

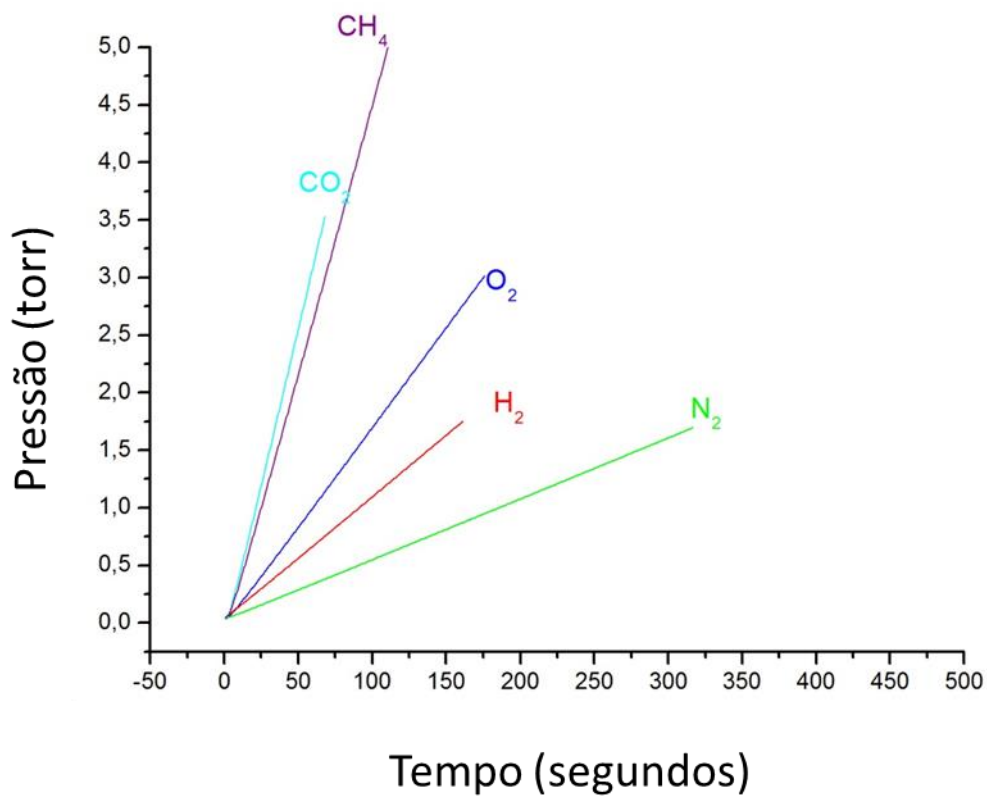


Figura 35: Resultado do teste de permeação de gases para a membrana de PDMS.

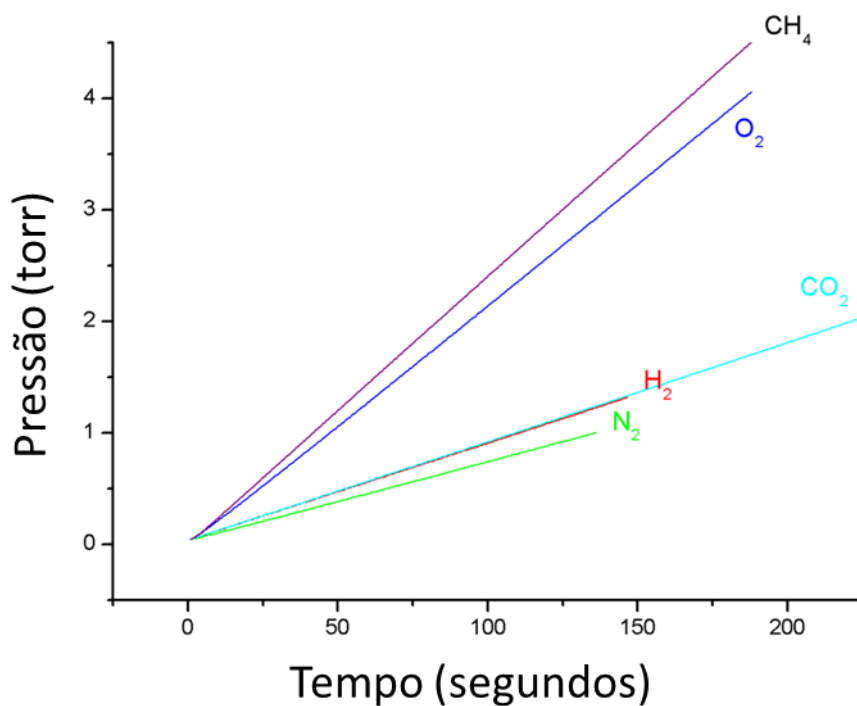
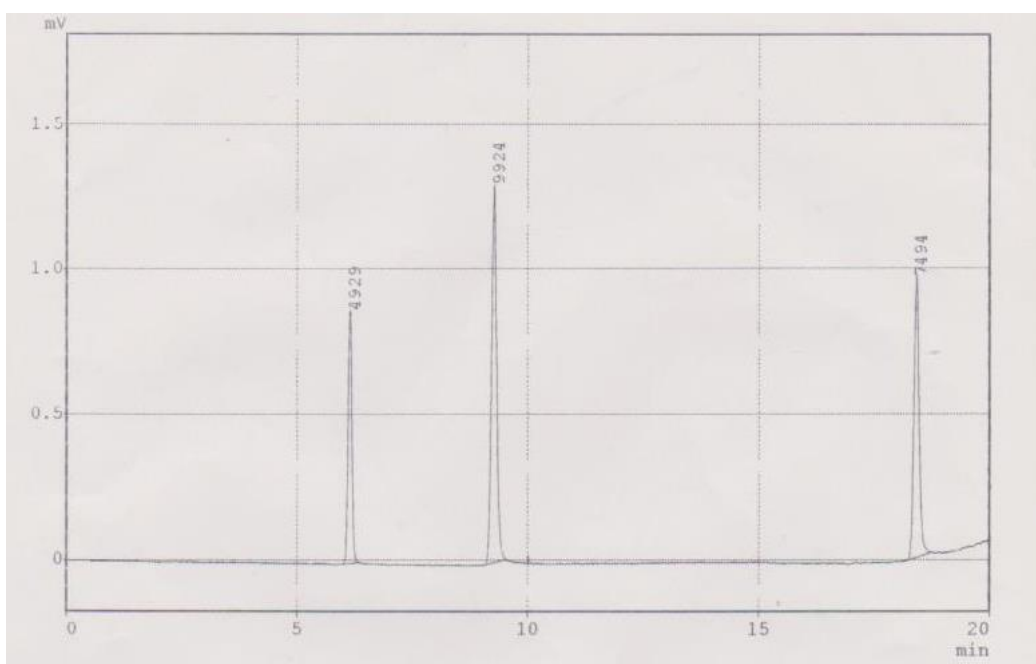


Figura 36: Resultados do teste de permeação de gases para a membrana de PDMS contendo 1% de carvão ativado, em massa.

### 5.2.7.2. Pervaporação

Os testes de pervaporação foram realizados variando-se a porcentagem de carga, a temperatura dos ensaios e a concentração da alimentação a fim de verificar os efeitos de cada um destes fatores nas propriedades de transporte, ou seja, fluxo permeado e seletividade. Cada uma das variáveis investigadas é apresentada em seguida. Para determinação da seletividade da membrana, porém, foi necessário o desenvolvimento de métodos analíticos para quantificar os teores de 1-butanol, acetona, etanol e água. As técnicas analíticas utilizadas foram a cromatografia gasosa e Karl Fischer. A primeira técnica foi utilizada para quantificação de 1-butanol e acetona, enquanto a segunda foi utilizada para determinação do teor de água nas amostras. O etanol não foi quantificado por cromatografia pois os picos gerados por ele nas amostras não apresentaram boa resolução nas amostras de permeados. Assim sendo, este foi calculado pela diferença. Está representado na Figura 37 um exemplo de cromatograma obtido para a mistura ABE.



*Figura 37: Exemplo de Cromatograma típico obtido pelo método de cromatografia gasosa para a solução aquosa etanol, butanol e acetona.*

Como é possível ver na figura, há três picos em tempos definidos na corrida, com boa resolução e bem distintos. Eles foram identificados como acetona, com tempo de retenção de 6,1 minutos, o etanol, com retenção de 9,3 minutos e o 1-butanol, com retenção de 18,4 minutos. A água não aparece, pois o Detector de Ionização de Chama (*Flame Ionization Detector*, FID) utilizado funciona com a combustão das amostras, e a água não é um

combustível. As curvas de calibração utilizadas para quantificação dos teores das espécies presentes estão apresentadas no Anexo 1.

Como foi discutido anteriormente, as análises de inchamento acusaram a presença de um possível éster proveniente da reação do ácido acético com os álcoois presentes no meio. Essa reação, no entanto, ocorre com liberação de água. Devido à grande quantidade de água na alimentação dos testes de pervaporação, a reação teria sido inibida, fazendo com que os picos relativos a estes ésteres não aparecessem, o que foi confirmado pelos resultados.

Na Tabela 17 apresenta-se um quadro síntese do fluxo permeado total e dos fatores de separação dos compostos orgânicos em relação à água. Os dados utilizados foram apresentados numa planilha no Anexo 2.

*Tabela 17: Resultados das propriedades de transporte obtidas para os testes de pervaporação.*

	Condições Experimentais			Fluxo total (g/m <sup>2</sup> .h)	$\alpha$ (butanol/água)	$\alpha$ (etanol/água)	$\alpha$ (acetona/água)
	C butanol (g/L)	Temperatura (°C)	Carga (% massa)				
teste 1*	12	25	0	19,9	100	98	90
teste 2	12	25	0,5	69,6	395	1509	456
teste 3	12	25	0	26,3	250	2967	299
teste 4	12	25	2	24,4	451	3046	500
teste 5	12	25	1	18,1	278	3794	316
teste 6	12	40	1	29,4	213	3406	221
teste 7	12	55	1	44,8	530	2102	479
teste 8	6	25	1	9,8	154	2791	216
teste 9	24	25	1	12,1	209	3497	247

\* Membrana não tratada termicamente

Em todos os testes realizados, a coleta de permeado só foi contabilizada a partir da quinta hora de funcionamento do sistema, para garantir que o mesmo estivesse em regime permanente. A coleta persistiu por 4 horas, conforme relatado na metodologia. Foi necessário realizar os testes por esse período estendido devido à pequena quantidade de permeado que é recolhida nos testes de bancada.

Outra questão a ser notada foi a separação de fases observada nas amostras de permeado coletadas, visto que o butanol apresenta baixa solubilidade em água e nos outros compostos da solução. Esse problema não aparecia na alimentação devido à grande quantidade de água em relação ao mesmo (cerca de 99% de água). Essa separação de fases levou a uma dificuldade analítica no momento da extração de uma alíquota para a cromatografia. A quantidade de amostra era muito pequena, tornando inviável a retirada de apenas uma das fases para análise, ou a separação das fases em diferentes recipientes. O procedimento adotado foi a agitação vigorosa das amostras imediatamente antes da coleta.

Em geral as membranas apresentaram uma grande afinidade pelo etanol, e valores semelhantes para o 1-butanol e a acetona. Dentre os valores de  $\alpha$  obtidos para as três substâncias investigadas, o butanol foi o menor. No entanto, como o butanol é a substância de maior interesse, as análises e discussões subsequentes serão em torno deste composto. A sorção do 1-butanol é facilitada no PDMS utilizado nas membranas, mas a difusão do mesmo através da matriz polimérica é mais difícil, uma vez que ele apresenta a maior massa molar em relação à água, a acetona e o etanol, além de possuir uma forma mais linear.

Os testes 1 e 3 seguem as mesmas condições experimentais com exceção da membrana utilizada, sendo no teste 1 uma membrana de PDMS sem carga que não foi termicamente tratada, e no teste 3 uma membrana submetida ao tratamento térmico como descrito na metodologia. O desempenho da membrana termicamente tratada foi notável em relação à membrana sem tratamento, apresentando melhoras no fluxo e no fator de separação. Como já discutido, o tratamento térmico serviu para remover compostos voláteis ou impurezas da membrana, provavelmente auxiliando também no processo de reticulação, tornando o filme polimérico mais eficiente.

O teste 8 apresentou um fluxo mais baixo em relação ao teste 5 onde variou-se apenas a concentração da alimentação. Neste caso, o fluxo diminuiu pela metade, bem como a concentração da alimentação, mas o motivo pode não ser apenas este. No teste 9, em que a concentração foi o dobro da do teste 5, e quatro vezes a do teste 8, o fluxo no teste 9 ( $12,1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ) teve um aumento pequeno em relação ao teste 8 ( $9,8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ), e manteve-se bem abaixo do teste 5 ( $18,1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ), cuja concentração da alimentação era somente metade. Neste caso, o comportamento do teste 9 pode estar relacionado a uma saturação do volume livre na membrana, como será discutido a seguir.

O maior fluxo foi obtido para a membrana de 0,5% de carvão a  $25^\circ\text{C}$  e  $12\text{g/L}$  de butanol, chegando a quase  $70\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ , e o maior fator de separação para o 1-butanol foi a  $55^\circ\text{C}$  na

membrana de 1% de carvão e 12g/L de butanol, chegando a 530; valor bastante elevado se comparado a membranas de PDMS semelhantes, como a de LI e colaboradores(2010) que obtiveram fator de separação de 32 e fluxo 132 g/m<sup>2</sup>.h para uma membrana mista de PDMS com suporte de polietileno, e LIU e colaboradores (2011), que obtiveram um fluxo total alto de de 457 g/m<sup>2</sup>.h, mas com fator de separação de apenas 26,1 a 40°C e concentração de 1% em massa de butanol na alimentação, para uma membrana de PDMS preenchida com cerâmica (ZrO<sub>2</sub>/AlO<sub>3</sub>).

### 5.2.7.3. Efeito da variação da temperatura

As Figuras 38 a 40 apresentam as variações no fluxo e nos fatores de separação e enriquecimento em relação à temperatura.

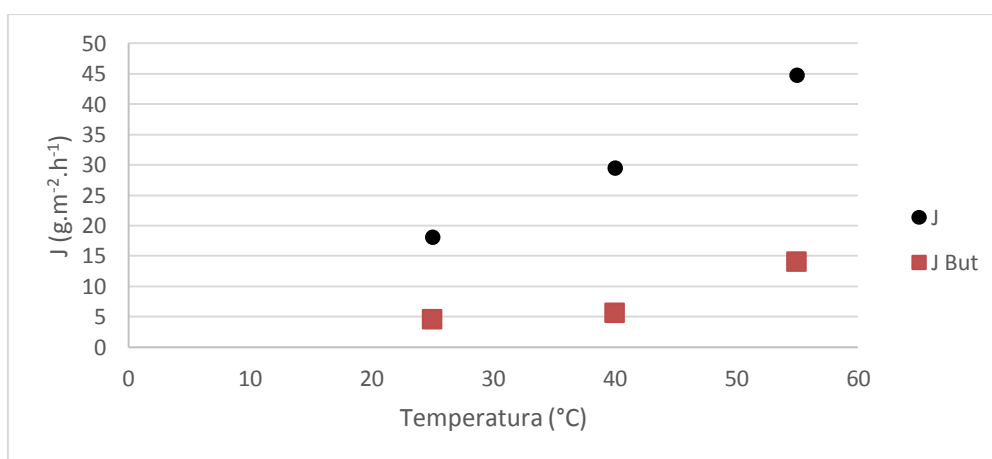


Figura 38: Variação do fluxo total (J) e de butanol (J but) em relação à temperatura. Concentração da alimentação: 12/6/2 g.L<sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol; a carga da membrana de 1% de carvão ativado.

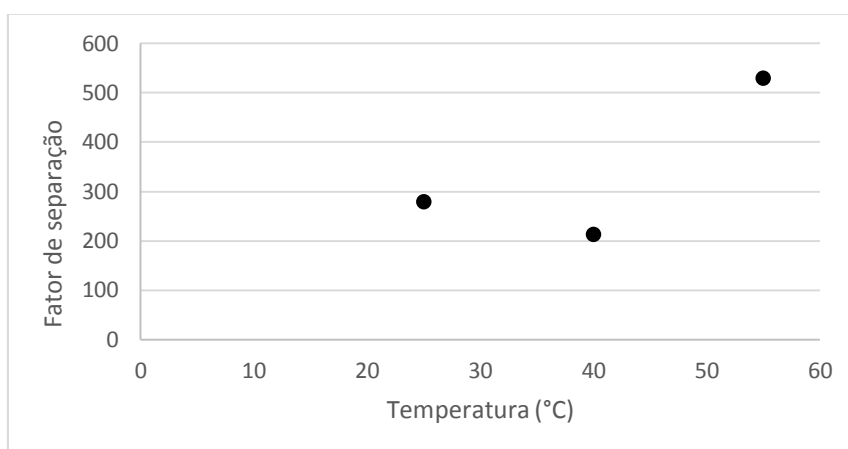
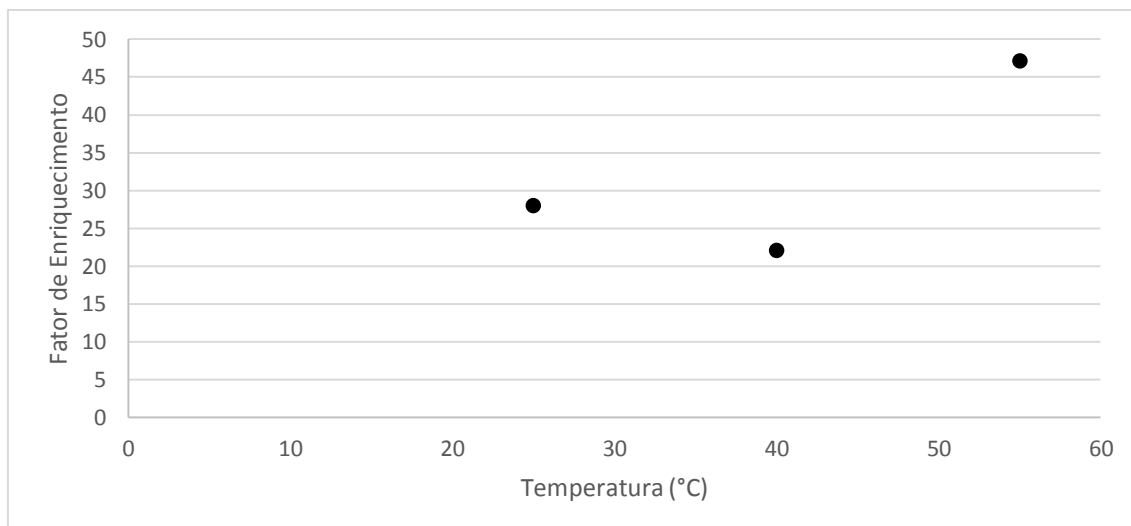


Figura 39: Valores do fator de separação,  $\alpha$  (para o Butanol em relação à água) em função da temperatura. Concentração da alimentação 12/6/2 g.L<sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e a carga da membrana em 1% de carvão.



*Figura 40: Valores do fator de enriquecimento  $\beta$  (para o Butanol) em função da temperatura. Concentração da alimentação em 12/6/2 g.L<sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e a carga da membrana em 1% de carvão.*

Observou-se que o fluxo total aumentou proporcionalmente ao aumento de temperatura. Isso pode ser explicado pelo fato de que o aumento de temperatura forneceu energia suficiente para permitir maior mobilidade entre as cadeias do polímero, consequentemente resultando em um maior volume livre.

Em relação ao fator de enriquecimento, observou-se uma queda com o primeiro aumento de temperatura, o que poderia ser explicado pelo fato de que a molécula de água ser menor que a do 1-butanol, sendo que sua difusão através do PDMS seria mais rápida. No entanto, na mudança de 40 a 55°C ocorre um aumento significativo do fator de separação (e também do fator de enriquecimento), indicando que a quantidade de butanol em relação à água aumenta consideravelmente a esta temperatura. Estes resultados contrariaram as expectativas, uma vez que o aumento do fluxo em geral, está associado a uma diminuição da seletividade. Portanto, o aumento na seletividade para a temperatura de 55°C pode ser indício de que, nesta condição, outro tipo de mecanismo de transporte esteja atuando. Uma possível explicação seria o fato de haver alguma interação específica entre o 1-butanol e o carvão ativado nesta condição.

Zhou e colaboradores (2011) encontraram resultados similares, observando o aumento do fator de separação para o etanol e o butanol, sendo que somente para a acetona houve o decréscimo esperado. No teste executado, o fator de separação da acetona diminuiu de 54 a 33°C, para 45 a 70°C, para uma membrana de 60  $\mu\text{m}$  de PDMS preenchida com silicalito a 65% em massa. A alimentação foi de 1% de butanol, 0,5% de acetona e 0,15% de etanol em massa. Em seu estudo, a justificativa sugerida foi que a energia de ativação da acetona seria menor



que a da água, uma vez que segundo Zhou, o fluxo depende dessa energia seguindo uma Equação de Arrhenius, Equação 21:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (21)$$

Em que:

J – Fluxo do permeado;

$J_0$  – Constante da taxa do permeado;

R – Constante dos gases;

T – Temperatura, em Kelvin;

$E_a$  – Energia de ativação aparente, calculada pela inclinação de um gráfico  $\ln J$  versus  $1/RT$ .

#### 5.2.7.4. Efeitos da variação de carga

As Figuras 41 a 43 apresentam as variações do fluxo e dos fatores de separação e enriquecimento em relação ao teor de carvão ativado nas membranas.

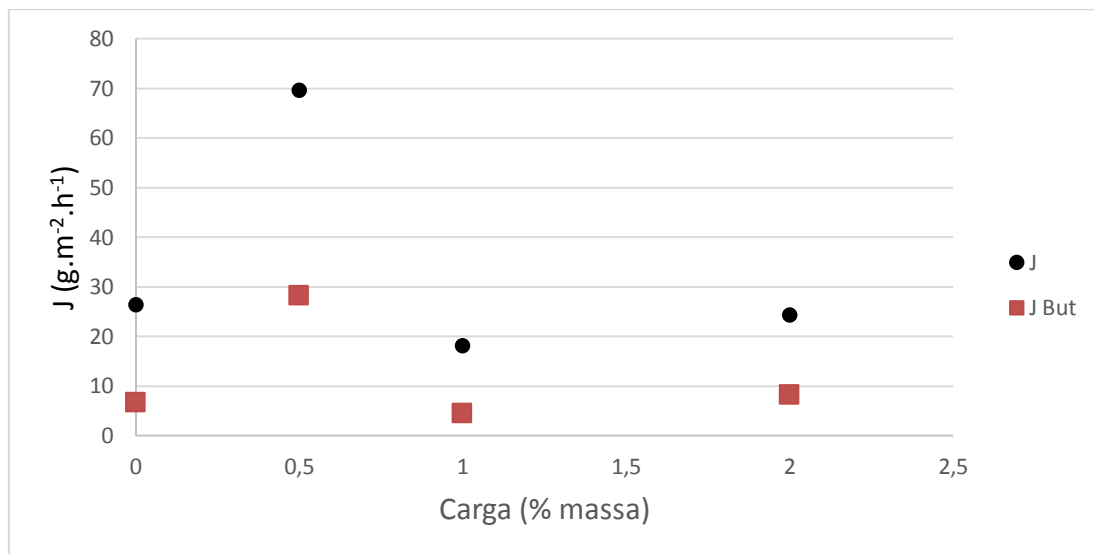


Figura 41: Variação do fluxo total (J) e de butanol (J but) em função da carga na membrana. Concentração da alimentação de 12/6/2 g.L<sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e Temperatura de 25°C.

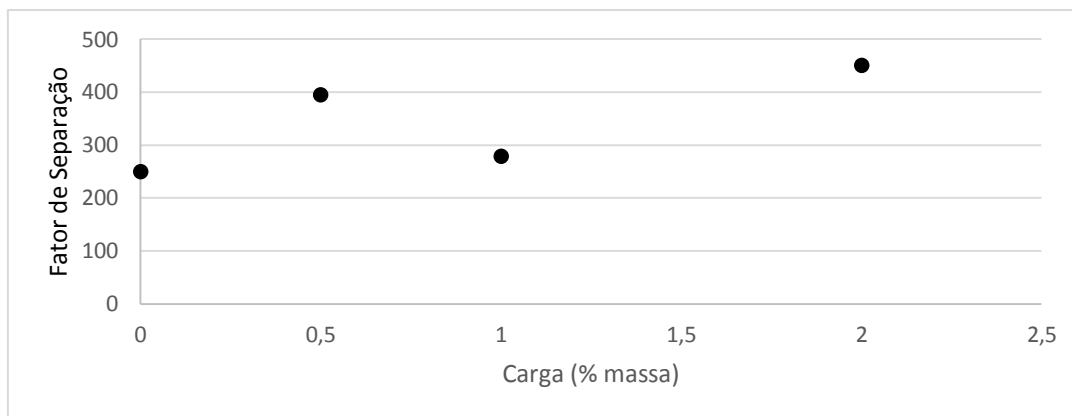


Figura 42: Variação do fator de separação  $\alpha$  em função do teor de carvão ativado da membrana. Concentração da alimentação de 12/6/2 g.L<sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e - Temperatura de 25°C.

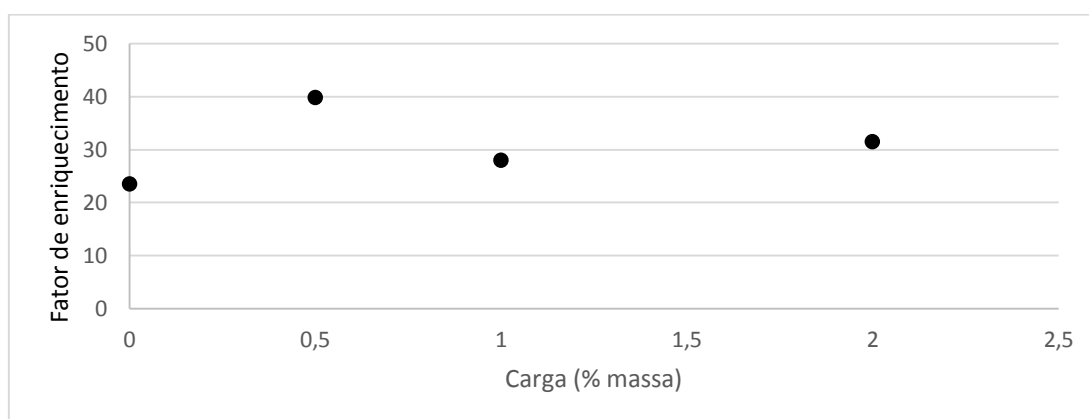


Figura 43: Variação do fator de enriquecimento,  $\beta$ , em função do teor de carvão ativado da membrana. Concentração da alimentação de 12/6/2 g.L<sup>-1</sup> de butanol/acetona/etanol, e temperatura de 25°C.

Em relação ao fluxo, o maior valor observado foi para a membrana com 0,5% de carvão ativado, sendo também o único valor que ultrapassou o fluxo da membrana sem carga. Um possível motivo para esse comportamento é que o carvão forneça uma rota de transporte adicional pela qual os permeantes consigam atravessar a membrana mais facilmente. Em seguida, houve uma queda no fluxo em relação à membrana contendo 1% de carvão. A diminuição no fluxo poderia ser devido a dois fatores: primeiro, a membrana de 1% produzida para o ensaio realizado era, em média, cerca de 60  $\mu\text{m}$  mais espessa que a membrana de 0,5%, o que poderia acarretar uma diminuição no fluxo devido à maior distância percorrida pelo permeante dentro da membrana. Os valores do fluxo normalizado(ou seja, o valor do fluxo dividido pela espessura média, J/l) estão representados na Figura 44:

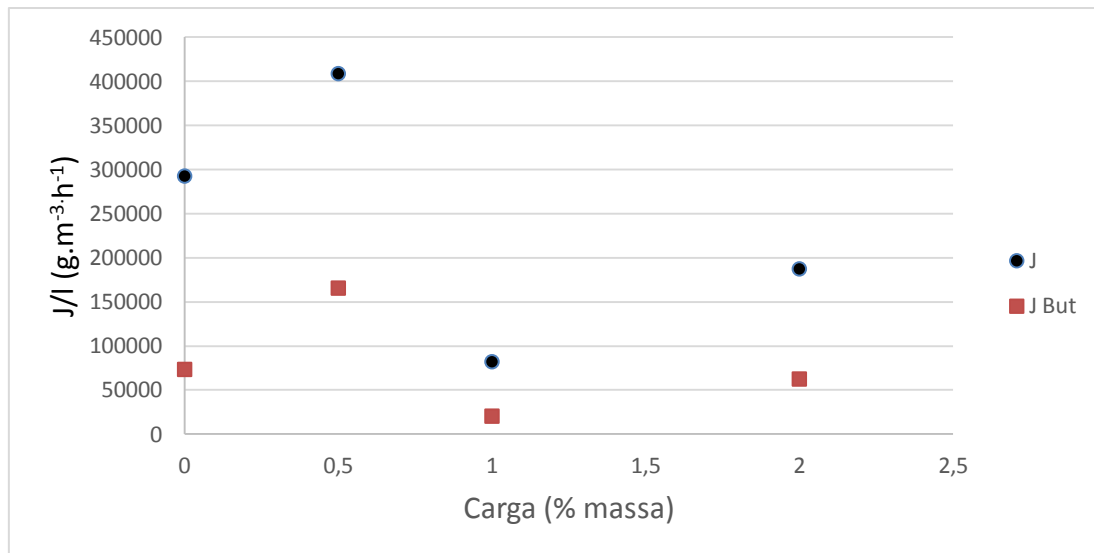


Figura 44: Variação dos fluxos normalizados total ( $J/l$ ) e de butanol ( $J_{but}/L$ ) em função do teor de carvão ativado da membrana. Concentração da alimentação de  $12/6/2 \text{ g.L}^{-1}$  de butanol/acetona/etanol, e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Observou-se que o fluxo continuou diminuindo significativamente para a membrana de 1% de carvão, mesmo levando-se em conta a espessura das membranas. Esse resultado indicou que as diferentes espessuras não foram o fator significativo para a variação observada do fluxo em relação ao teor de carvão ativado nas membranas.

Outro possível fator considerado foi a presença de carvão supostamente em excesso na membrana. Assumindo que o processo de transporte dos permeantes através do carvão seja por adsorção na sua superfície, um excesso de carvão poderia diminuir o volume livre disponível para passagem das espécies, reduzindo assim o fluxo. No entanto, os testes de EVMP revelaram que a membrana com 1% de carga foi a que apresentou maior volume livre, indicando assim uma alteração no arranjo das cadeias que reduzisse a eficácia do transporte facilitado por adsorção sugerido para a membrana com apenas 0,5% de carvão ativado. Para a membrana com 2% de carga houve um ligeiro aumento no fluxo, que poderia ser considerado dentro da flutuação experimental.

A adição de carvão, no entanto, possibilitou um aumento nos fatores de separação e enriquecimento em todas as membranas com carga, em relação à membrana sem carga. A membrana de 0,5%, que apresentou o melhor desempenho, atingiu um fluxo de  $70 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , que está relativamente baixo para os valores encontrados para membranas de PDMS, como mencionado nas membranas produzidas por LI e colaboradores (2010) igual a  $132 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e LIU e colaboradores (2011) igual a  $432 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . No entanto, o fator de separação foi de 395 para o 1-butanol, um valor bastante elevado se comparado com os dados da literatura que

alcançam, em geral, cerca de 100 (HUANG e MEAGER, 2001; LI *et al*, 2010). Uma possível explicação para esse comportamento é a adsorção preferencial do butanol em relação à água na superfície do carvão. O maior valor para o fator de enriquecimento foi obtido para a membrana com 0,5% de carga, seguido de uma queda para a membrana com 1% e depois novamente o aumento para membrana de 2% de carga, embora o aumento não tenha superado o da membrana de 0,5%. O aumento para a membrana de 0,5% poderia ser justificado como o transporte resultante da interação do 1-butanol com o carvão, em que o mecanismo de permeação seria a adsorção, além da sorção/difusão ordinárias, e a queda para a membrana de 1% devido à mudança do mecanismo de transporte, que provavelmente passa a apresentar caráter difusivo predominante devido ao maior volume livre, em detrimento do transporte por adsorção. Já o ligeiro aumento do  $\beta$  para a membrana de 2% estaria pode ser interpretado como insignificante, dentro da flutuação experimental. Já no caso do resultado encontrado em  $\alpha$ , o mesmo acontece para todas as membranas exceto no caso da 2% de carga onde ocorre um aumento significativo. Como o fator de separação é definido por uma razão entre razões, pequenas variações nos teores da alimentação e do permeado podem causar grandes variações neste valor. Assim sendo, a ligeira variação de composições poderia ter causado o inesperado aumento do fator de separação da membrana com 2% de carga.

A tendência de haver uma concentração de carga em que o transporte por interação com o carvão ativado é otimizado também foi constatada por BORISOV e colaboradores (2014) Em seu estudo, foram testadas membranas de poli[1-(trimetilsilil)-1-propino] (PTMSP) com carga entre 1 e 6% em massa de carga de poli(dimetilsilmetileno) (PDMSM), e tanto fluxo quanto seletividade encontram um máximo para a concentração de 2% PDMSM em massa. O desempenho das membranas foi inferior para concentrações maiores ou menores de carga. A causa sugerida foi uma alteração da estrutura do polímero ao exceder os 2% de carga, em que a quantidade de sítios de sorção disponíveis para o transporte seria diminuída.

#### **5.2.7.5. Efeitos da variação de concentração da alimentação**

As Figuras 45 a 47 apresentam as variações no fluxo e nos fatores de separação e enriquecimento em relação à concentração da alimentação. A concentração da alimentação consistiu em misturas contendo butanol, acetona e etanol sempre numa proporção de 6/3/1 em massa. Para facilitar o entendimento das unidades, no eixo das abcissas estará representada somente a concentração de butanol.

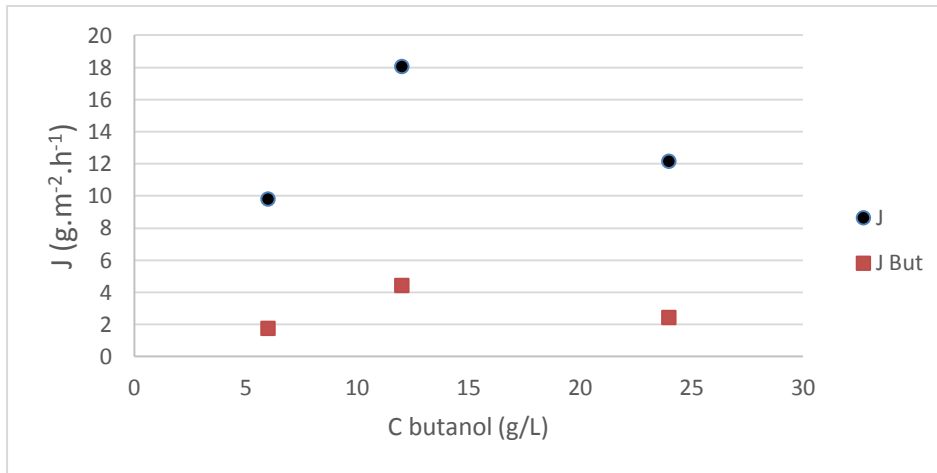


Figura 45: Variação do fluxo total ( $J$ ) e de butanol ( $J$  but) em função concentração na alimentação. Carga na membrana de 1% de carvão e temperatura de 25°C.

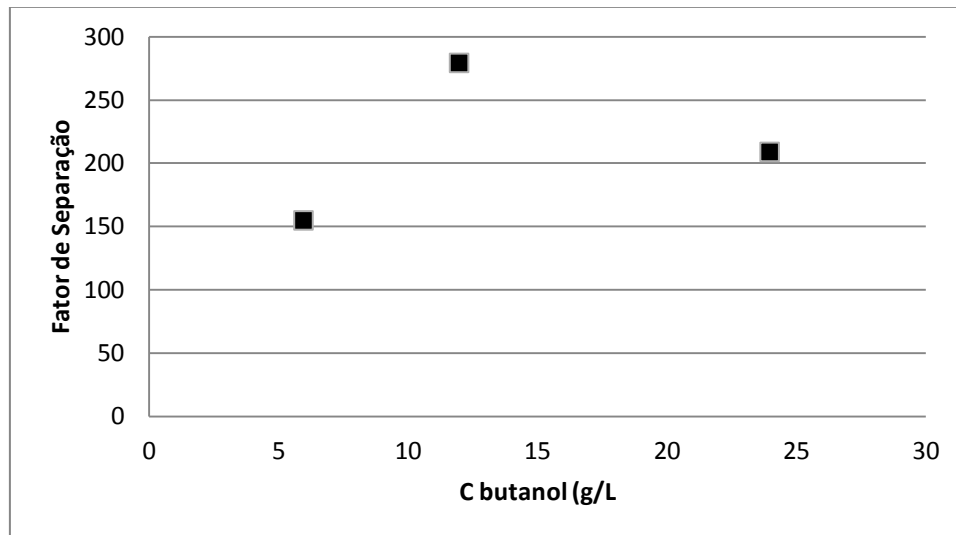


Figura 46: Variação do fator de separação  $\alpha$  em função da concentração na alimentação. Carga da membrana de 1% de carvão e temperatura de 25°C.

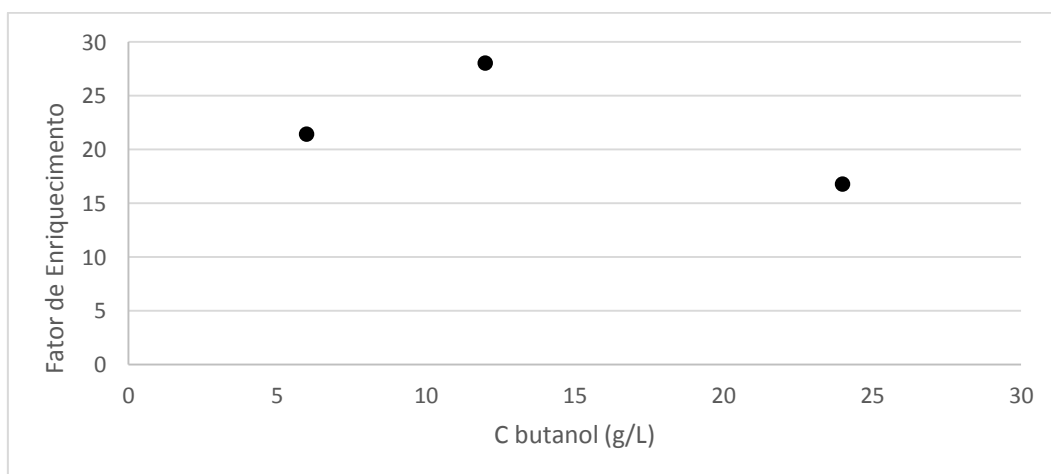


Figura 47: Variação do fator de enriquecimento  $\beta$  em função da concentração na alimentação. Carga da membrana de 1% de carvão e temperatura de 25°C.

A maior concentração de butanol na alimentação aumenta a força-motriz para o transporte deste através da membrana, de modo que esperava-se um aumento do fluxo permeado com o aumento do teor de butanol na alimentação. Observou-se esse efeito quando a concentração foi aumentada de 6 para 12 g/L de butanol. Os fatores de separação e enriquecimento também apresentaram aumento, o que pode ser explicado pelo fato de que, uma vez que a membrana de PDMS, com caráter hidrofóbico, seleciona o 1-butanol, o aumento em sua concentração provocou aumento do fluxo total. Quando aumentou-se novamente a concentração do butanol de 12 para 24 g.L<sup>-1</sup>, houve um decréscimo em todos os valores, ou seja, fluxo, fator de separação e fator de enriquecimento.

Comparando-se os valores de fluxo,  $\alpha$  e  $\beta$ , no estudo do efeito da concentração de 1-butanol em relação aos demais fatores investigados, ou seja, temperatura e teor de carvão ativado, observou-se que esta foi a variável que originou os menores valores das variáveis resposta. Desta forma, embora o aumento das propriedades de transporte tenha sido observado para a concentração de 12 g.L<sup>-1</sup> de 1-butanol, pode-se considerar que estes valores permaneceram essencialmente constantes, dentro da flutuação experimental. Portanto, a variação na concentração das espécies 1-butanol, etanol e acetona foi a que apresentou menor sensibilidade aos ensaios. Os ensaios variando a concentração da alimentação foram realizados com a mesma membrana. Isto pode ter levado à saturação dos sítios de adsorção do carvão ativado presente na membrana, influenciando negativamente no desempenho da mesma. Outro fator relevante é o aumento dos outros solventes além do butanol na alimentação, que podem influenciar no fluxo deste de maneira negativa.

Foi documentado em outros trabalhos que o aumento de um dos solventes que permeiam a membrana pode influenciar nos valores de fluxo e seletividade negativamente. ZHOU e colaboradores (2011) estudaram o efeito da variação da concentração de acetona em relação à concentração dos outros solventes para a solução ABE. Para a membrana utilizada, notou-se que o aumento de acetona (no caso, o solvente de maior afinidade com a membrana estudada) na alimentação diminuía o fluxo de água através da membrana embora promovesse a passagem do etanol e do butanol. No entanto, o fluxo de acetona também aumentou, causando um decréscimo na seletividade em relação ao butanol, que é o solvente de maior interesse.

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho demonstrou que o carvão ativado é uma carga promissora para aplicação em membranas de matriz mista de PDMS para separação de 1-butanol em soluções aquosas ABE.

Foram preparadas membranas sem defeitos, visualmente homogêneas e com resistência mecânica suficiente para os testes de permeação.

Quanto à caracterização, as imagens de MEV indicaram a distribuição uniforme do carvão pela estrutura das membranas, não havendo aglomeração ou separação de fases.

Os testes de TGA revelaram também uma perda de massa de cerca de 10% iniciando em torno de 200°C. Registros na literatura indicam que esta perda pode ser devido à degradação de grupos orgânicos ligados ao silício na estrutura do PDMS que ocorrem nesta faixa de temperatura.

Os testes de FTIR revelaram as características básicas do silicone, sendo que as bandas relacionadas aos possíveis contaminantes ácido acético, tolueno ou de ésteres resultantes de uma possível reação de esterificação com a solução ABE não foram confirmados.

A adição de carvão em geral aumentou os valores dos fatores de separação e enriquecimento para todas as concentrações testadas, embora tenha reduzido o fluxo em todos os casos, exceto para a membrana com 0,5% de carvão ativado. O efeito de aumentar a seletividade pode ser explicado assumindo-se que o carvão ativado oferece um mecanismo alternativo de transporte através da membrana, por meio da adsorção do 1-butanol. Entretanto, o excesso de carvão provavelmente reduziu o volume livre no interior da membrana, causando a queda no fluxo. A exceção na membrana de 0,5% pode ser uma indicação que tal concentração está próxima da ideal para a utilização no sistema testado.

O aumento de temperatura resultou num aumento do fluxo para todas as substâncias. A seletividade, no entanto, diminuiu e depois voltou a subir com o aquecimento. Este comportamento pode estar relacionado com a questão do aumento do volume livre favorecendo o transporte das moléculas de água, e também com o mecanismo de transporte envolvido, que pode ser diferenciado para os solventes orgânicos a temperaturas mais altas.

A diminuição da concentração de solventes na alimentação ocasionou uma redução no fluxo e seletividade dessas substâncias, provavelmente relacionado à diminuição da força motriz. O aumento excessivo dos solventes na alimentação, no entanto, ocasionou uma diminuição do

fluxo e seletividade. Esse comportamento foi atribuído a uma saturação dos sítios de adsorção do carvão e também dos espaços entre as cadeias do polímero.

Quanto ao desempenho, a membrana contendo 0,5% de carvão apresentou o maior fluxo, atingindo cerca de  $28 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  mantendo-se a alimentação em aproximadamente 1% de 1-butanol em massa e a temperatura a  $25^{\circ}\text{C}$  (298 K). Esse valor foi razoável, uma vez que a seletividade dessa membrana foi de 395, que é um número razoavelmente alto para membranas de PDMS, segundo a literatura. Outras condições experimentais elevaram o fator de separação a 530, mostrando o potencial do carvão ativado como adsorvente.



## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

As membranas produzidas com a metodologia proposta apresentaram-se com a espessura muito grande, se comparadas a membranas de PDMS utilizadas em outros trabalhos, logo é necessário preparar filmes poliméricos mais finos.

Nos processos estudados, cogitou-se a possibilidade de formação de ésteres provenientes de uma reação entre o ácido acético liberado no processo de reticulação das membranas de PDMS e os álcoois (butanol e etanol) presentes nas misturas utilizadas na pervaporação. Serão necessários mais testes para determinar a ocorrência dessas reações.

Pode-se prosseguir com o estudo das membranas de matriz mista de PDMS e carvão ativado na aplicação em um reator de fermentação ABE, a fim de verificar seu desempenho em meio a uma alimentação contendo células, nutrientes e outros componentes.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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).

BAKER, R.W., 2004, *Membrane Technology and Applications*. 2ª ed., Menlo Park, California, USA. John Wiley & Sons, Ltd.

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.

CHIARAMONTI, D., PRUSSI, M., FERRERO, S., ORIANI, L., OTTONELLO, P., TORRE, P., CHERCHI, F., Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. *Biomass and bioenergy*, n. 46, p. 25-35, 2012.

DOBRAK, A., FIGOLI, A., CHOVAU, S., GALIANO, F., SIMONE, S., VANKELECOM, I. F. J., DRIOLI, E., BRUGGEN, B. V. D., Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, n.346, p. 254-264, 2010.

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.

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.

HABERT, A.C., BORGES, C.P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de separação com membranas*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda.

HAGERDAL, B.H., GALBE, M., GRAUSLUND, M.F.G., LIDÉN, G., ZACCHI, G., Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends in Biotechnology*, v.24, n.12, p. 549-556, 2006.

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.

HUANG, J., MEAGHER, M. M. Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes. *Journal of Membrane Science*, n. 192, p. 231-242, 2001.

HUANG, H.J., RAMASWAMY, S., TSCHIRNER, U.W., RAMARAO, B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, v.62, p. 1-21, 2008.

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.

KAPARAJU, P., SERRANO M., THOMSEN, A. B., KONGJAN, P., ANGELIDAKI I., Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, n. 100, p. 2562–2568, 2009.

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.

KUMAR, M., GAYEN, K., Developments in biobutanol production: New insights. *Applied Energy*, n. 88, p. 1999–2012, 2011.

LI, B., XU, D., JIANG, Z., ZHANG, X., LIU, W., DONG, X.. Pervaporation performance of PDMS-Ni<sup>2+</sup>/Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline. *Journal of Membrane Science*, n. 332, p. 293-301, 2008.

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, 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.

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.

- MARCANO, J.G.S., TSOTSIS, T.T., 2002, *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*. Weinheim, Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- MARIANO, A. P., DIAS, M. O. S., JUNQUEIRA, T. L., CUNHA, M. P., BONOMI, A., FILHO, R. M., Butanol production in a first-generation Brazilian sugarcane biorefinery: Technical aspects and economics of greenfield projects. *Bioresource Technology*, n. 135, p. 316-323, 2013.
- 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).
- MULDER, M. 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*. 2ª ed., Enschede, The Netherlands. Kluwer Academic Publishers.
- 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.
- 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).
- 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).
- 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.
- 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.
- SALES, J. A., PATRÍCIO, P. S. O., MACHADO, J.C., SILVA, G.G., WINDMÖLLER, D.. Systematic investigation of the effects of temperature and pressure on gas transport through polyurethane/poly(methylmethacrylate) phase-separated blends. *Journal of Membrane Science*, n. 310, p. 129-140, 2008.
- SHREVE, R.N., BRINK JR., J.A., 2008. *Indústrias de Processos Químicos*. 4ª Ed., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Koogan S. A..

SILVA, N. *Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose*. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (mestrado).

SRIDAR, 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.

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.

WU, P., FIELD, R.W., ENGLAND, R., BRISDON, B.J., A fundamental study of organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of phenolic compounds from aqueous streams. *Journal of Membrane Science*, n. 190, p. 147-157, 2001.

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.

YEON, C.K., LEE, K.H.. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. *Journal of Membrane Science*, v. 109, n. 2, p. 257-265, 1996.

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.

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.