COPPE/UFRJ

MEMBRANAS ISOTRÓPICAS E ANISOTRÓPICAS DENSAS BASEADAS EM POLÍMEROS NATURAIS PARA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL POR PERVAPORAÇÃO

Marco Túlio Cícero Araújo Fernandes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro
Março de 2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

MEMBRANAS ISOTRÓPICAS E ANISOTRÓPICAS DENSAS BASEADAS EM POLÍMEROS NATURAIS PARA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL POR PERVAPORAÇÃO

Marco Túlio Cícero Araújo Fernandes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

_____
Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

_____
Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

_____
Prof. Ronaldo Nobrega, D.Sc.

_____
Dra. Lourdes Maria Correa Cabral, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2010

Fernandes, Marco Túlio Cícero Araújo

Membranas Isotrópicas e Anisotrópicas Densas Baseadas em Polímeros Naturais para Desidratação de Etanol por Pervaporação / Marco Túlio Cícero Araújo Fernandes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

IX, 124 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Alberto Cláudio Habert

Cristiano Piacsek Borges

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 95-108.

1. Desidratação de etanol. 2. Pervaporação. 3. Polímeros naturais. I. Habert, Alberto Cláudio, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Titulo.

Aos meus pais Cícero e Terezinha, à minha irmã Virgínia e a Helô.

Agradecimentos

A toda a minha família (avós, tios e primos) vinda do sertão do Seridó. Aos meus pais Cícero e Terezinha e minha irmã Virgínia pelo amor, ajuda e paciência. Ao meu avô Dorgival Nóbrega por sempre incentivar todos a estudar.

A Helô pelo seu amor, amizade e dedicação e a sua família pelo acolhimento.

Aos meus orientadores Claudio Habert e Cristiano Borges pelo grande aprendizado desses dois anos e por aguentarem minhas incessantes perguntas desde a Escola Piloto.

Aos colegas da turma do mestrado e aos amigos Aldo (cabeção), Felipe, Jader, Joel, Leonardo, Lívia Flavia e Paula Naomi.

A TODOS do PAM e àqueles que me ajudaram mais de perto: pessoal da sala 33 (Carolzinha, Fred, Juliana, Luzia, Rafael e Walter), Felipe, Gaby, Liliane, Mariana, Mary, Paula, Priscila e Sandra. A Beth pela grande ajuda com a caracterização dos polímeros e pervaporação. A Cristina pela prontidão em providenciar o material necessário aos experimentos. Ao Roberto pela amizade e disponibilidade em ajudar.

Aos professores e funcionários do PEQ.

Aos professores da UFRN que incentivaram a minha vinda ao Rio: Jorge Ourique, Josette Melo, Roberto Medeiros, Valdimir Dantas e Valmir Melo.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MEMBRANAS ISOTRÓPICAS E ANISOTRÓPICAS DENSAS BASEADAS EM POLÍMEROS NATURAIS PARA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL POR PERVAPORAÇÃO

Marco Túlio Cícero Araújo Fernandes

Março/2010

Orientadores: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

A desidratação é uma etapa fundamental na produção do etanol. O alto custo energético, formação de azeótropos, baixa seletividade e a presença de outras substâncias, diminuindo a pureza do solvente, são alguns dos problemas dos processos comumente utilizados na desidratação. A pervaporação, um processo de separação com membranas, apresenta um menor gasto energético e maior seletividade frente aos processos convencionais. Este trabalho tem como objetivo sintetizar membranas de pervaporação isotrópicas e anisotrópicas densas para a desidratação de etanol baseadas em poli(álcool vinílico) (PVA) e nos polímeros naturais quitosana e goma guar. A quitosana, obtida das carapaças de crustáceos (um rejeito da indústria pesqueira), apresenta boas propriedades de permeação para a pervaporação. A goma guar apresenta excelente hidrofilicidade e ainda não foi muito explorada na síntese de membranas. A caracterização das membranas isotrópicas envolveu a determinação da estrutura química, grau de inchamento, ensaios de análise térmica e pervaporação. Todas as membranas apresentaram seletividade à água em soluções alcoólicas com diferentes alimentações. Para a membrana contendo goma guar/PVA foi atingido um fluxo de permeado de 60 g/h.m^2 e uma seletividade de 129 para o azeótropo a temperatura ambiente. A variação da temperatura afetou a permeabilidade e fluxo de formas diferentes. As membranas compostas na forma de fibras ocas com pele de PVA foram seletivas à água e apresentaram fluxo de permeado superior ao das membranas isotrópicas. Observou-se a formação de uma pele com espessura média de 0,4 µm. Além dos ensaios de pervaporação, as fibras compostas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e permeabilidade a gases puros (N_2 e CO_2).

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ISOTROPIC AND ANISOTROPIC DENSE MEMBRANES BASED ON NATURAL POLYMERS FOR ETHANOL DEHYDRATION BY PERVAPORATION

Marco Túlio Cícero Araújo Fernandes

March/2010

Advisors: Alberto Cláudio Habert
Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineering

The dehydration is an important step in ethanol production. The conventional dehydration processes have some disadvantages: high energy costs, azeotrope formation, low selectivity and the presence of other compounds, lowering the solvent purity. Pervaporation, a membrane separation process, has lower energy costs, and higher selectivities when compared with common distillation. The objective of this work is the synthesis of isotropic and anisotropic dense membranes for pervaporation based on poly(vinyl alcohol) (PVA) and on the natural polymers chitosan and guar gum. Chitosan, obtained from seafood waste (crab shells), shows good permeation properties. Guar gum has high hidrophilicity but is not a common material for membrane synthesis. The isotropic membranes characterization involved thermal analysis, chemical structure determination, swelling degree measurement and pervaporation experiments. All dense membranes showed water selectivity in alcoholic solution with different feed compositions and temperatures. The guar gum/PVA membrane had a permeate flux of 60g/h.m^2 and selectivity of 129 for a feed containing azeotrope concentration at room temperature. Permeability and flux had different trends when temperature changed. The composite hollow fiber membranes showed water selectivity and higher flux when compared with isotropic membranes. It was observed the formation of PVA skin by Scanning Electron Microscopy (SEM) with 0,4 µm. The hollow fibers were also characterized by pure gas permeation (N_2 and CO_2).

Índice

1. Introdução 1

1.1 - Contextualização e justificativa 1
1.2 - Objetivos 5
1.3 - Organização da dissertação 5

2. Revisão da literatura e fundamentação teórica 7

2.1 - Processos de separação por membranas 7
2.2 - Pervaporação 10
2.3 - Variáveis de processo que afetam a pervaporação 14
2.3.1 - Concentração da alimentação 15
2.3.2 - Temperatura da alimentação 15
2.3.3 - Pressão do permeado 16
2.4 - Membranas poliméricas para pervaporação 17
2.4.1 - Membranas para desidratação de solventes 18
2.4.2 - Membranas para remoção de compostos orgânicos diluídos em água 23
2.4.3 - Membranas para separações orgânico-orgânico 24
2.5 - Poli(álcool vinílico) – PVA 24
2.6 - Quitosana 26
2.7 - Goma guar 35

3. Materiais e métodos 38

3.1 - Síntese de filmes e membranas densas de PVA, quitosana, PVA/quitosana, goma guar e PVA/goma guar 38
3.1.1 - Materiais 38
3.1.2 - Preparo dos filmes e membranas 38
3.1.3 - Determinação da espessura média das membranas das membranas planas 44
3.1.4 - Determinação do grau de inchamento 45
3.1.5 - Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 45
3.1.6 - Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 45
3.1.7 - Análise Termogravimétrica (TGA) 46
3.1.8 - Ensaios de pervaporação 46

3.2 - Preparo das fibras ocas porosas 49
3.3 - Preparo das fibras compostas 52
3.4 - Caracterização das fibras compostas com pele de PVA 54
3.4.1 - Testes de solubilidade das fibras porosas e compostas em N-metil-2-pirrolidona (NMP) 54
3.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 54
3.4.3 - Permeação de gases 55
3.4.4 - Ensaios de pervaporação 56

4. Resultados e discussão 57

4.1 - Caracterização das membranas densas isotrópicas 57
4.1.1 - Grau de inchamento 57
4.1.2 - Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 58
4.1.3 - Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 69
4.1.4 - Análise Termogravimétrica (TGA) 74
4.1.5 - Ensaios de pervaporação 80
4.2 - Caracterização das fibras compostas com pele de PVA 87
4.2.1 - Testes de solubilidade das fibras porosas e compostas em N-metil-2-pirrolidona (NMP) 87
4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 88
4.2.3 - Permeação de gases 90
4.2.4 - Ensaios de pervaporação 91

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros 93

6. Referências bibliográficas 95

Anexo A. Utilização do coeficiente de permeabilidade para avaliação de membranas no processo de pervaporação 109
Anexo B. Tabela de resultados dos ensaios de pervaporação 122

1. Introdução

1.1 - Contextualização e justificativa

A crescente preocupação na redução dos impactos ambientais causados pelo homem tem levado a busca de outras fontes de energias que sejam limpas e renováveis como a energia solar, energia eólica e a energia obtida a partir de diferentes biomassas. Dentre os produtos obtidos a partir da biomassa, o etanol tem se mostrado uma alternativa viável aos combustíveis fósseis.

O etanol, presente nas bebidas alcoólicas, é uma das substâncias orgânicas mais antigas conhecidas pelo homem. Relatos do uso de bebidas alcoólicas são conhecidos desde o Egito antigo. Além da sua presença em bebidas, este álcool é utilizado como solvente, germicida, anticongelante, intermediário para obtenção de outros compostos orgânicos e combustível (KIRK *et al.*, 2007). Industrialmente o etanol pode ser obtido a partir do etileno ou pela fermentação do açúcar, amido ou celulose. A maior parte da produção mundial do etanol provém das vias fermentativas. A Figura 1.1 e a Figura 1.2 mostram a produção mundial de 2008 de etanol e a evolução anual da produção brasileira respectivamente.

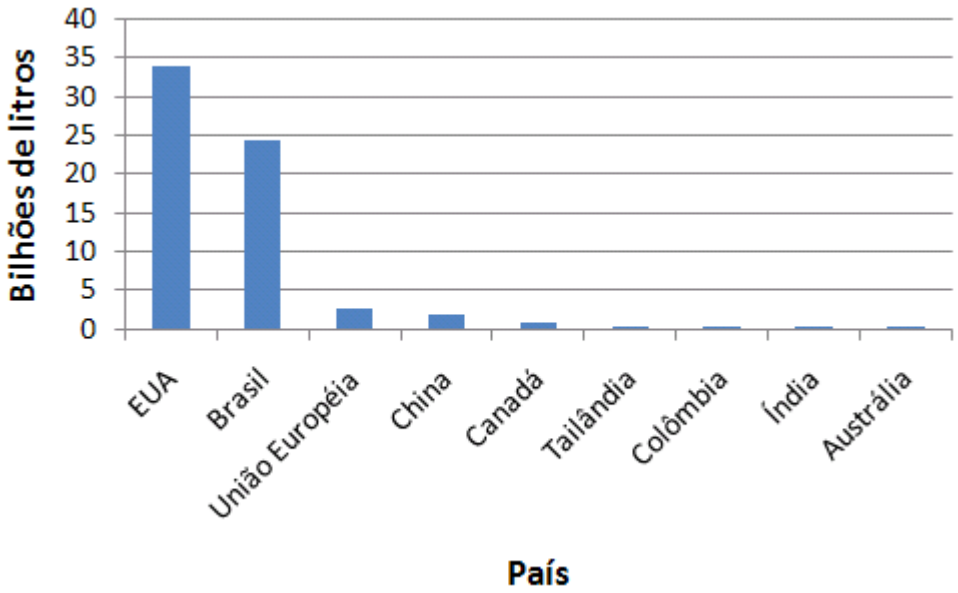


Figura 1.1: Produção mundial de etanol por país. Dados de 2008 (RFA, 2010).

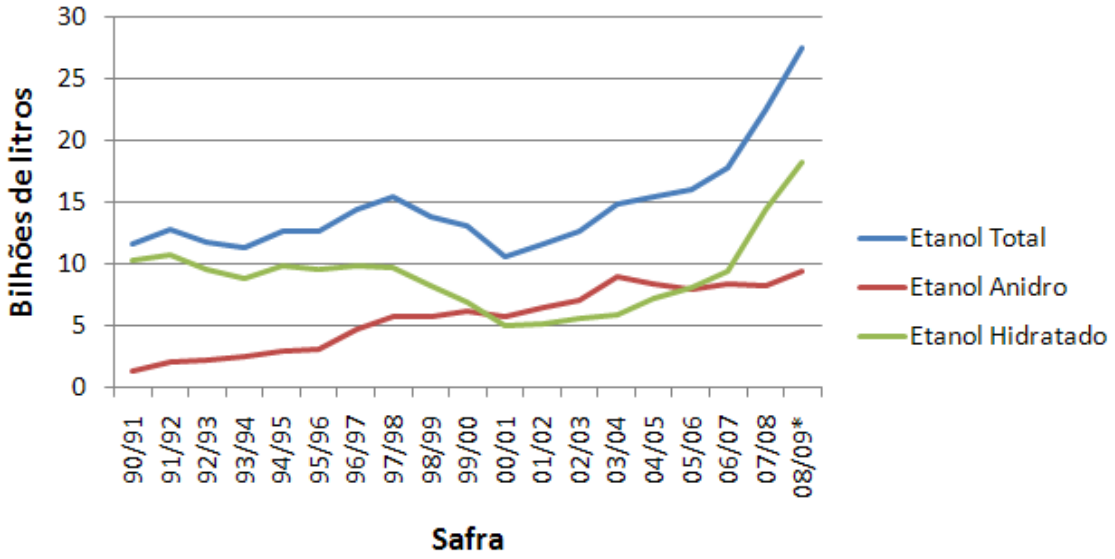


Figura 1.2: Produção brasileira de etanol. Os dados da safra 2008/2009 referem-se a posição em 16/05/09 (UNICA, 2010).

A Figura 1.1 e a Figura 1.2 mostram a posição de destaque que o Brasil ocupa na produção mundial de etanol. Um reflexo da importância do etanol na economia brasileira é o fato da maior parte dos automóveis nacionais desde 2005 possuírem motores funcionando tanto com álcool ou gasolina (UNICA, 2010).

Praticamente todo o etanol produzido no Brasil é obtido através da fermentação do caldo de cana ou melaço proveniente da cana-de-açúcar. O fluxograma deste processo é mostrado na Figura 1.3.

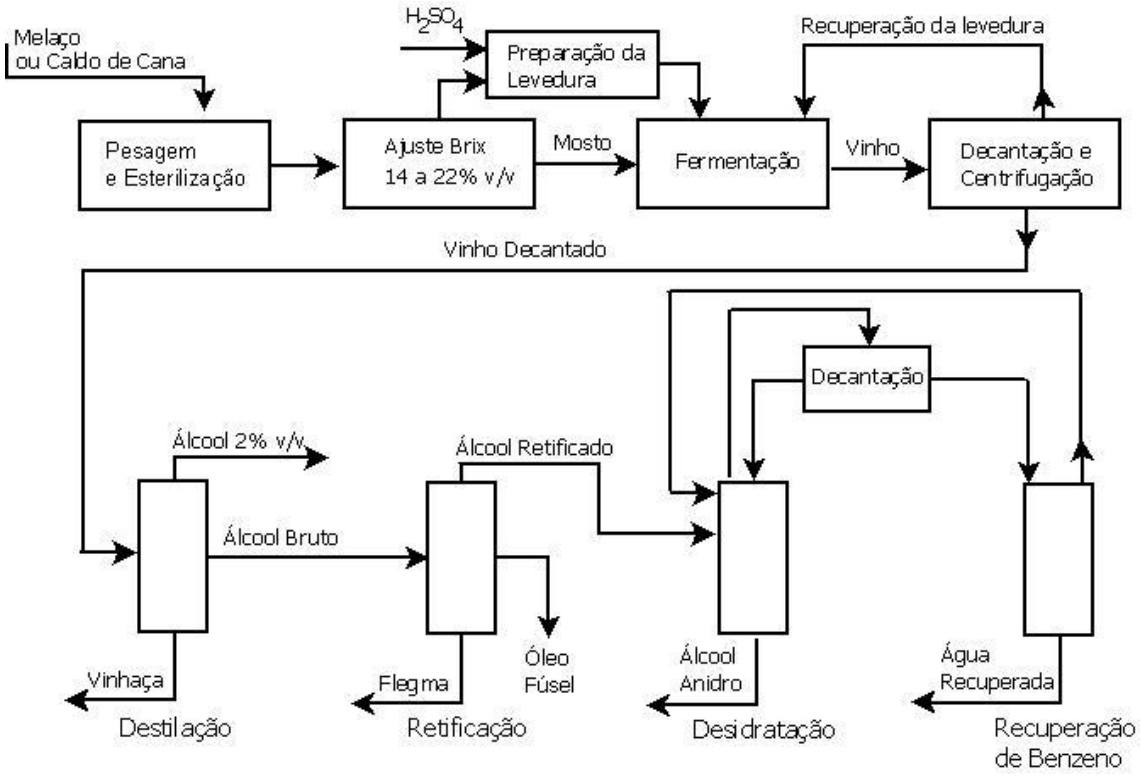


Figura 1.3: Fluxograma de obtenção do etanol a partir da cana-de-açúcar (REHM e REED, 1996).

A destilação constitui o maior gasto energético de uma planta de fermentação sendo responsável por 50-80% deste consumo (KIRK *et al*., 2007). Quando se produz etanol anidro, o gasto energético com a destilação se torna ainda mais crítico. Uma das principais aplicações do etanol anidro é como aditivo para melhoria da octanagem da gasolina (BAROUD, 2006), o que requer uma porcentagem de água inferior a 0,5 % (KIRK et al., 2007).

De acordo com HUANG (2008), atualmente a produção de etanol anidro é feita em duas etapas. A primeira delas envolve a destilação convencional até a obtenção de uma solução aquosa contendo cerca de 92,4% m/m de etanol. A segunda pode ser feita através de destilação azeotrópica, destilação extrativa, extração líquido-líquido, adsorção ou um processo de separação por membranas (PSM).

A destilação azeotrópica, mostrada no fluxograma da Figura 1.3, constitui na adição de um terceiro componente volátil que tem a função de alterar a volatilidade relativa da água e do etanol através da mudança dos seus coeficientes de atividade. Dentre os principais compostos utilizados para deslocar o azeótropo do sistema etanol-água estão o benzeno, tolueno e ciclohexano. O benzeno vem sendo substituído gradativamente pelo ciclohexano devido ao seu potencial carcinogênico. O

ciclohexano, no entanto, é altamente inflamável. A produção de etanol para usos farmacêuticos, por exemplo, torna-se inviável através da destilação azeotrópica. Além dos problemas de segurança e de saúde mencionados anteriormente, estes sistemas possuem um alto consumo energético e gastos consideráveis em sua instalação e manutenção (HUANG, 2008).

A pervaporação (PV) é um processo de separação com membranas, utilizado para separar misturas líquidas através da diferença da pressão de vapor entre a alimentação e o permeado. A sua principal aplicação é a desidratação de solventes orgânicos, principalmente o etanol, onde a alta seletividade, menor gasto energético e ausência de compostos para deslocamento do azeótropo tornam este PSM bastante atrativo. A Tabela 1-1 mostra uma comparação da carga térmica necessária para alguns sistemas utilizando destilação ou destilação acoplada com pervaporação.

Tabela 1-1: Carga térmica com e sem a operação acoplada com pervaporação (SHEPHERD, 2000).

Sistema	**Destilação kJ/mol**	**Destilação/PV kJ/mol**
Etanol-água	290	192
Isopropanol-água	395	154
Estireno-etilbenzeno	315	267
Propileno-propano	308	188

Embora as primeiras patentes sejam registradas a partir de 1960, somente em meados dos anos de 1980 surgem as primeiras membranas e sistemas comerciais de pervaporação para a desidratação de solventes orgânicos. A busca por novos materiais para membranas (principalmente poliméricos) e por novas configurações e módulos que proporcionassem maiores fluxos não cessou ao longo dos últimos anos. As membranas de geometria cilíndrica do tipo fibras ocas por serem auto-suportadas e permitirem um maior volume de permeação para uma mesma área de membrana estão entre os grandes resultados desta busca.

Dentre os materiais poliméricos para a síntese de membranas de pervaporação hidrofílicas merecem destaque os polímeros naturais como a quitosana, alginato de sódio e goma guar. A quitosana, obtida do rejeito da indústria pesqueira (carapaças de crustáceos) e o alginato de sódio já foram bastante utilizados em diversos PSM e apresentam bons valores de fluxo e seletividade para a pervaporação A goma guar,

bastante conhecida da indústria alimentícia, ainda não foi muito explorada na síntese de membranas, apesar de ser também um polissacarídeo com elevada hidrofilicidade.

Esta dissertação foi desenvolvida no Laboratório de Processos com Membranas e Polímeros (PAM) do PEQ/COPPE/UFRJ e está inserida numa linha de pesquisa que tem estudado aspectos teóricos e aplicações da pervaporação a vários processos industriais. A síntese de membranas poliméricas seletivas explorando varias técnicas e o fracionamento de sistemas aquosos e orgânicos são alguns dos principais focos das pesquisas realizadas.

1.2 - Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de membranas de pervaporação para a desidratação de etanol baseadas em polímeros naturais (quitosana e goma guar) e sintéticos (poli(álcool vinílico), PVA). Os objetivos específicos são:

- Correlacionar as diferentes estruturas moleculares com as propriedades de transporte.
- Analisar aspectos termodinâmicos e de transferência de massa do processo de pervaporação.
- Preparo de membranas anisotrópicas compostas na forma de fibras ocas com pele interna.

1.3 - Organização da dissertação

Além do presente capítulo, que contém uma introdução sobre o etanol e a utilização de membranas de pervaporação para a sua desidratação, a dissertação possui outros cinco capítulos e anexos:

O Capítulo 2 apresenta conceitos básicos dos processos de separação por membranas e mais detalhadamente da pervaporação. As variáveis que afetam este processo de separação são discutidas e uma revisão da literatura dos materiais utilizados como membranas e dos polímeros PVA, quitosana e goma guar é mostrada.

O Capítulo 3 trata da metodologia empregada na síntese e caracterização das membranas densas de PVA, quitosana, goma guar e de suas misturas poliméricas. A confecção dos módulos de pervaporação e a caracterização das fibras compostas com pele densa de PVA têm a sua metodologia também apresentada.

No Capítulo 4 são mostrados os resultados dos ensaios de caracterização das membranas densas isotrópicas e das fibras compostas com pele de PVA. Os resultados dos ensaios de pervaporação são apresentados em termos de fluxo de permeado, seletividade e permeabilidade. Os efeitos das variáveis operacionais são também discutidos.

As principais conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5.

O Anexo A trata do cálculo da permeabilidade de membranas de pervaporação e a sua utilização para a avaliação da pervaporação. São mostrados os cálculos para diferentes membranas e soluções de alimentação.

O Anexo B mostra os resultados dos ensaios de pervaporação.

2. Revisão da literatura e fundamentação teórica

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos dos processos de separação por membranas. O processo de pervaporação é apresentado com mais detalhes assim como as variáveis que afetam este processo e os tipos de materiais poliméricos, inclusive suas modificações, utilizados na síntese de suas membranas.

2.1 - Processos de separação por membranas

Os primeiros trabalhos envolvendo membranas remontam ao século XVIII, quando o abade francês Nollet estudou a permeação de água através da membrana de diafragma de animal. Graham e von Wroblewski são considerados os formuladores originais do modelo de sorção-difusão utilizado para explicar o transporte de gases, vapores e líquidos através de membranas densas. O primeiro utilizou bexigas de porco para permear diversos gases em 1829 e posteriormente, em 1866, concluiu através da permeação de gases em borracha natural, que o fluxo através de uma membrana é inversamente proporcional a sua espessura e que a seletividade não é influenciada por esta. O segundo delineou as bases matemáticas para o modelo de sorção-difusão estudando filmes de sabão. Apesar de pouco citado na literatura, em 1855 L´Hermite observou que a membrana atuava como um líquido e que a etapa de dissolução de um permeante tinha uma grande influência no fluxo da membrana (FAVRE, 2004). A partir de 1860, Traube, Pfeffer e van´t Hoff utilizaram membranas para medir a pressão osmótica de soluções. Após a segunda guerra mundial surge a primeira grande aplicação comercial de membranas: membranas porosas de acetato de celulose para ensaios de potabilidade de água (BAKER, 2004).

No início da década de 1960, os estudos da técnica de inversão de fase por imersão-precipitação para o preparo de membranas por Loeb e Sourirajan permitiram que os processos de separação por membranas (PSM) se tornassem competitivos em relação aos processos convencionais de separação através da melhoria na seletividade e redução da resistência ao transporte dos permeantes.

Segundo HABERT *et al*. (2006), “De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas nas fases”. Quanto aos materiais de fabricação, as membranas podem ser divididas em dois grandes grupos: poliméricas e inorgânicas

(materiais cerâmicos e metálicos). Comercialmente, a maior parte das membranas é de natureza polimérica devido ao seu menor custo de fabricação, características químicas e físicas variadas e facilidade de formação de filmes. Quanto à morfologia, as membranas são classificadas como densas ou porosas, sendo que a escolha de uma determinada morfologia será função das características da superfície da membrana em contato com a solução que irá ser separada.

Ainda com relação à morfologia, as membranas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. As membranas isotrópicas possuem a mesma morfologia em toda a sua espessura, enquanto que as anisotrópicas possuem uma pele, região muito fina e mais fechada (possuindo poros ou não), suportada em uma camada porosa (suporte poroso). Quando o suporte e a pele possuem o mesmo tipo de material, a membrana é dita integral, caso contrário será composta. A Figura 2.1 mostra os tipos de morfologia presentes nas membranas sintéticas.

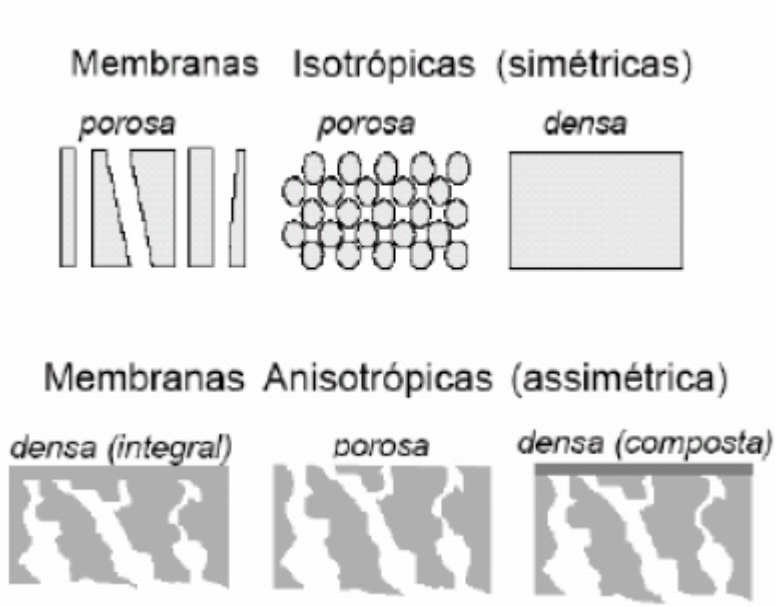


Figura 2.1: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT *et al.,* 2006).

Outra forma de diferenciar os diferentes PSM é através da força motriz empregada. Na maior parte dos casos, o gradiente de pressão é a força motriz mais utilizada (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa). O gradiente de concentração está presente na diálise e a diferença de potencial elétrico na eletrodiálise. A pervaporação e a permeação de gases e vapores fazem uso da diferença de pressão parcial dos componentes da alimentação como força motriz principal.

Quanto à geometria, as membranas podem ser planas: com configuração em espiral ou placa-quadro ou cilíndricas: com configuração tubular, capilar ou de fibra-oca. Por serem auto-suportadas e permitirem uma densidade de empacotamento elevada (razão entre área de permeação e volume do módulo) as fibras-ocas têm ganhado destaque recentemente (HABERT *et al.,* 2006).

Durante a operação dos PSM geralmente são geradas duas correntes: a corrente que permeia através da membrana denominada de permeado e a fração retida, denominada de concentrado ou não-permeado. A Figura 2.2 mostra esquematicamente a permeação através de uma membrana de pervaporação para a desidratação de etanol.

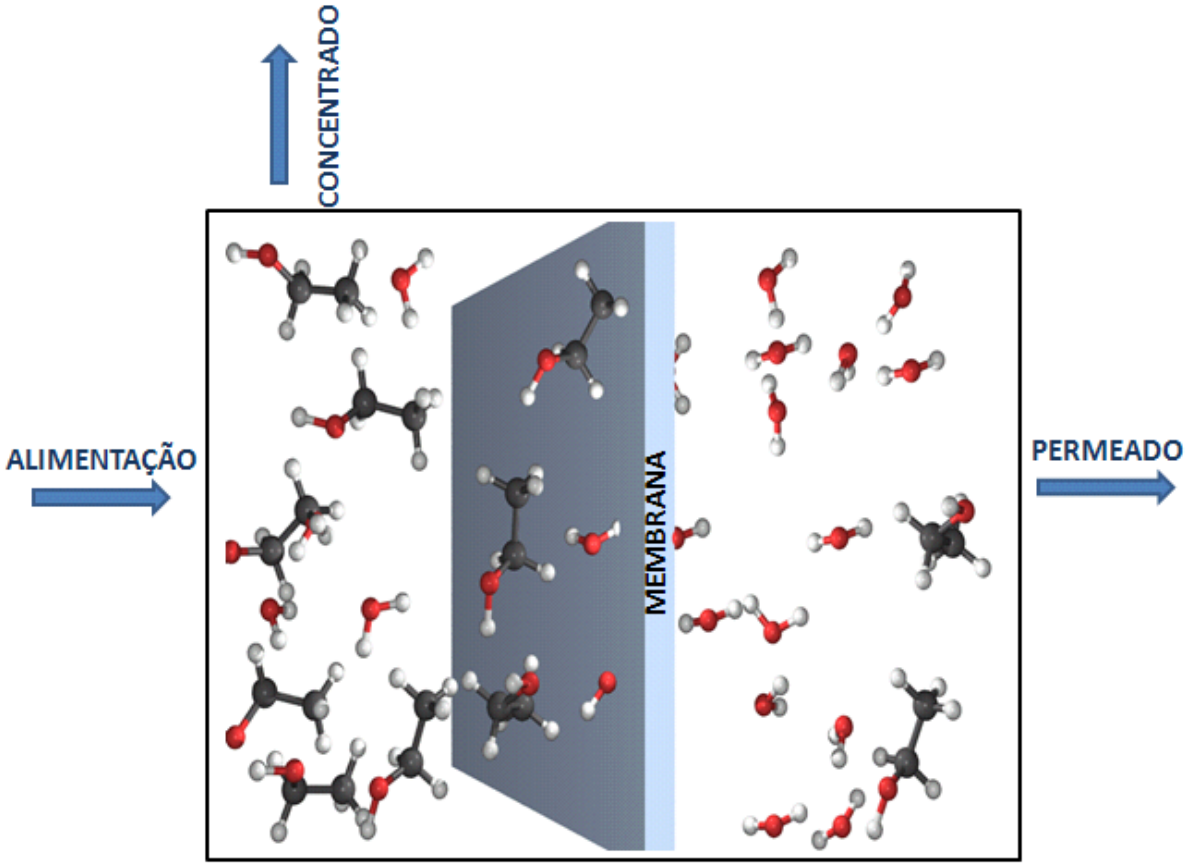


Figura 2.2: Ilustração esquemática de uma membrana de pervaporação para a desidratação de etanol. As moléculas maiores correspondem ao etanol e as menores à água.

2.2 - Pervaporação

Em comparação a outros PSM, a pervaporação é um processo relativamente novo, possuindo elementos comuns a osmose inversa e a permeação de gases (FENG e HUANG, 1997). A pervaporação separa misturas líquidas pela diferença de pressão de vapor entre a alimentação e o permeado. Esta diferença de pressão de vapor pode ser obtida de diferentes maneiras: através de vácuo aplicado no permeado (Figura 2.3), procedimento mais utilizado em laboratório, ou por meio do resfriamento do vapor do permeado, gerando um vácuo parcial (Figura 2.4), sendo mais comum industrialmente. BAKER (2004) apresenta diversas configurações potenciais para a pervaporação.

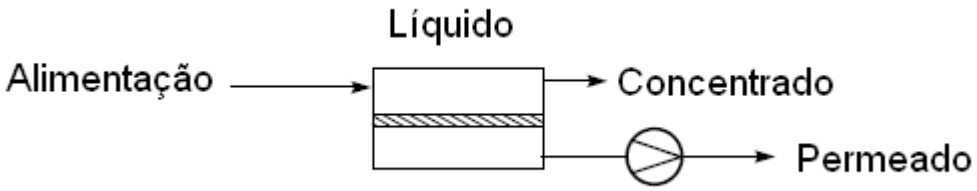


Figura 2.3: Processo de pervaporação com vácuo aplicado no permeado. Adaptado de BAKER, 2004.

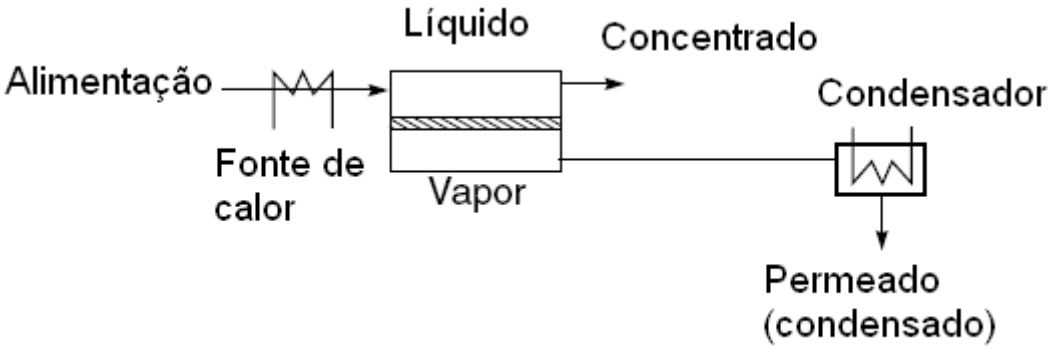


Figura 2.4: Processo de pervaporação utilizando resfriamento do vapor de permeado Adaptado de BAKER, 2004.

As primeiras observações do fenômeno de pervaporação foram feitas por Kober em 1917 utilizando filmes de nitrato de celulose em soluções aquosas de albumina e tolueno. Na década de 1950, Heisler foi o primeiro a publicar um trabalho quantitativo

de pervaporação envolvendo membranas de celulose para a desidratação de etanol e Binning e colaboradores aplicaram a pervaporação na separação de misturas orgânicas. Esta tendência prosseguiu nas décadas seguintes, inclusive no Brasil, com os trabalhos do Laboratório PAM (FENG e HUANG, 1997 e HABERT *et al.*, 2006). A crise do petróleo renova os interesses no etanol como combustível e no início da década de 1980 surgem as primeiras membranas com fluxo de permeado economicamente atraentes fabricadas industrialmente pela empresa alemã GFT. Estas membranas eram constituídas de uma pele densa de poli(álcool vinílico) (PVA) reticulado suportada em um substrato poroso de poli(acrilonitrila) (PAN) e a primeira planta comercial foi instalada em 1982. Em 1984 foi instalada no interior de São Paulo a primeira planta para desidratação de etanol no Brasil.

A pervaporação é bastante adequada para a separação de pequenas quantidades de compostos orgânicos voláteis de interesse econômico ou de elevado impacto ambiental, aplicação esta catalisada pela crescente mobilização mundial. As aplicações mais empregadas da pervaporação são a remoção de água em soluções concentradas de alcoóis (bastante vantajosa quando há formação de azeótropo), a recuperação e concentração de componentes de aromas e a remoção ou recuperação de compostos orgânicos voláteis presentes em água. Nesta última aplicação, a empresa americana MTR produz membranas compostas para este fim. As separações orgânico-orgânico (compostos aromáticos/alifáticos e de reações reversíveis de condensação e esterificação) possuem um grande potencial apesar de não existirem sistemas comerciais disponíveis até o momento.

O modelo mais aceito para o transporte através de uma membrana de pervaporação é o de sorção-difusão. Ele é composto por três etapas sucessivas (Figura 2.5):

1) Sorção seletiva das moléculas do permeante da alimentação;

2) Difusão destas moléculas através da membrana;

3) Dessorção dos permeantes no permeado (fase vapor).

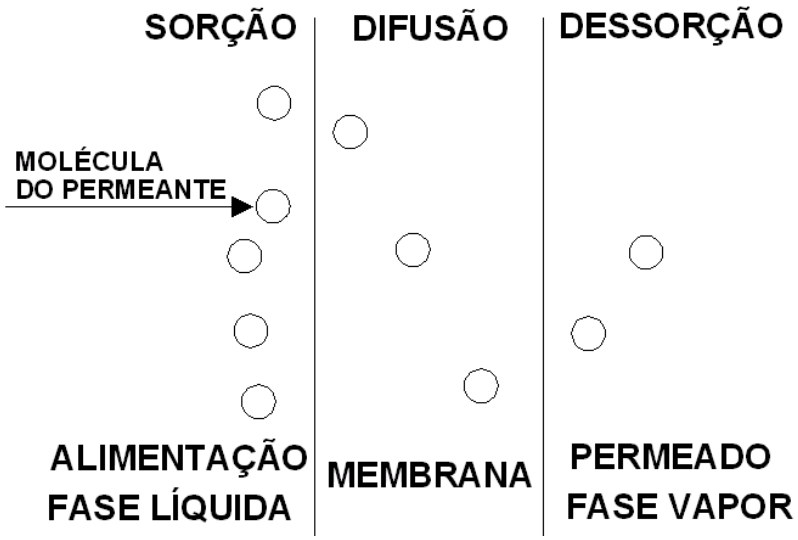


Figura 2.5: Representação esquemática do modelo de sorção-difusão.

A seletividade da pervaporação e o fluxo de permeado são ambos influenciados pelas etapas de sorção e difusão. A etapa de dessorção é desprezível desde que a pressão parcial do componente no permeado seja baixa suficiente. Além disto, esta etapa é suficientemente rápida para não influenciar significativamente a resistência global à transferência de massa (NAWAWI, 1997).

A sorção é uma etapa termodinâmica determinada pela natureza química do polímero constituinte da membrana e do permeante. A difusão é uma etapa cinética determinada pela estrutura física do polímero e pelo tamanho das moléculas do permeante. Na maioria dos casos, a difusão é considerada a etapa limitante do processo por ser mais lenta que a sorção.

A transferência de massa que ocorre em uma membrana para um determinado componente "*i*" pode ser descrita pela primeira lei de Fick (Equação 2-1):

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx}$$ Equação 2-1

Considerando o coeficiente de difusão constante e integrando a Equação 2-1 ao longo da espessura da membrana tem-se:

$$J_i = D_i \frac{(c_{io(m)} - c_{il(m)})}{l}$$ Equação 2-2

Em que:

$J_i = \text{fluxo do componente "i"} (\text{M}.\text{L}^{-2}.\text{T}^{-1})$;
$D_i = \text{coeficiente de difusão} (\text{L}^2/\text{T})$;
$C_i = \text{concentração} (\text{M}/\text{L}^3)$;
$x = \text{posição} (\text{L})$
$c_{io(m)} = \text{concentração na interface membrana/alimentação} (\text{M}/\text{L}^3)$;
$c_{il(m)} = \text{coentração na interface membrana/permeado} (\text{M}/\text{L}^3)$;
$l = \text{espessura da membrana} (\text{L})$.

Sabendo que $c_{io(m)}$ e $c_{il(m)}$ podem ser escritos em função de termos contendo pressões parciais e que a permeabilidade de uma membrana polimérica é dada pelo produto dos coeficientes de sorção e difusão, a seguinte expressão para o fluxo pode ser determinada (WIJMANS e BAKER, 1995):

$$J_i = \frac{P_i}{S_i l}(S_i p_{io} - S_i p_{il}) = \frac{P_i}{l}(p_{io} - p_{il})$$ Equação 2-3

Em que:

S_i = coeficiente de sorção da espécie "i" na membrana polimérica $\left[\mathrm{M.L^{-3}}.\left(\frac{\mathrm{M.T^{-2}}}{L} \right)^{-1} \right]$;

p_{io} = pressão de vapor parcial na alimentação $\left(\frac{\mathrm{M.T^{-2}}}{L} \right)$;

p_{il} = pressão parcial do permeado $\left(\frac{\mathrm{M.T^{-2}}}{L} \right)$;

P_i = permeabilidade ou coeficiente de permeabilidade da membrana polimérica $\left[\mathrm{L.M.T^{-1}}.L^{-2}.\left(\frac{\mathrm{M.T^{-2}}}{L} \right) \right]$

A utilização da permeabilidade da membrana permite que resultados obtidos sob diferentes condições de operação possam ser comparados. O Anexo A apresenta com mais detalhes a utilização da permeabilidade como forma de avaliação de membranas de pervaporação.

A seletividade ideal para dois permeantes (α_{AB}^{ideal}) é definida pela razão entre as permeabilidades dos componentes puros:

$$\alpha_{AB}^{ideal} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B}\frac{S_A}{S_B} \qquad \text{Equação 2-4}$$

O mais comum é definir a seletividade como o aumento relativo da concentração dos permeantes:

$$\alpha_{AB} = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B} \qquad \text{Equação 2-5}$$

Em que Y e X são as frações mássicas dos componentes A e B no permeado e na alimentação respectivamente.

2.3 - Variáveis de processo que afetam a pervaporação

A seguir serão apresentadas as influências da concentração da alimentação, temperatura da alimentação e pressão do permeado sobre a pervaporação.

2.3.1 - Concentração da alimentação

A variação da concentração de alimentação afeta diretamente a sorção de uma membrana (MOON, 2000). O aumento do volume da matriz polimérica devido à sorção dos permeantes é denominado inchamento. Este aumento de volume diminui a interação polímero-penetrante e, conseqüentemente, a capacidade do polímero em distinguir os diferentes permeantes com base na afinidade físico-química (HABERT *et al.*, 2006). O aumento de volume devido à sorção é ainda responsável por facilitar o movimento dos permeantes pela matriz polimérica.

O acoplamento de fluxos permeados também está relacionado com a concentração da alimentação. Apesar do componente com maior afinidade ser sorvido preferencialmente pela membrana, o aumento da concentração deste componente será também responsável pelo aumento da mobilidade e fluxo de todos os outros permeantes.

A polarização de concentração já foi reportada por vários autores, como por exemplo, FENG e HUANG (1994) ao utilizar membranas de copolímero bloco de poliéter e poliamida (PEBA) e poli(dimetil siloxano) (PDMS) na remoção de fenol em soluções aquosas. De uma maneira geral, a polarização de concentração causa uma diminuição no fluxo do componente que permeia preferencialmente pela membrana e um aumento para o componente menos permeável, diminuindo a seletividade. Estes efeitos são devidos ao aumento da resistência ao transporte do componente mais permeável. A polarização é mais observada quando a concentração do componente que permeia seletivamente é baixa.

2.3.2 - Temperatura da alimentação

A variação da temperatura do processo afeta a interação entre os componentes e a membrana, assim como a mobilidade destes na matriz polimérica. Em geral, pode-se utilizar uma energia de ativação aparente para descrever a dependência do processo de pervaporação com a temperatura. A dependência dos coeficientes de sorção e difusão com a temperatura pode ser bem descrita por uma relação do tipo Arrehnius:

$$S = S_0 \exp(-\Delta H / RT)$$ Equação 2-6

$$D = D_0 \exp(-E_D / RT)$$ Equação 2-7

Em que:

ΔH = Entalpia de dissolução do permeante na membrana;
E_D = Energia de ativação da difusão;
D_0 e S_0 = Fatores pré-exponenciais.

Como $P = DS$, a dependência da permeabilidade com a temperatura é dada por:

$$P = P_0 \exp(-E_P / RT)$$ Equação 2-8

$E_P = E_D + \Delta H$ = Energia de ativação da permeação
$P_0 = S_0 D_0$ = Fator pré-exponencial

Na literatura é comum calcular energia de ativação aparente da permeação através do coeficiente angular do gráfico $\ln J \times 1/T$. No entanto, ao utilizar o fluxo de permeado, o valor obtido não exclui a influência da força motriz do processo, superestimando, portanto, a energia de ativação (FENG e HUANG, 1996). A energia de ativação da permeação é discutida com mais detalhes no Anexo A.

A maior mobilidade segmental das cadeias poliméricas ocasionada pelo aumento da temperatura se reflete no aumento do fluxo de permeado e, em geral, na redução da seletividade.

2.3.3 - Pressão do permeado

Como mencionado, a força motriz da pervaporação é devida a diferença de pressão parcial entre a alimentação e o permeado. A pressão parcial da alimentação em fase líquida (p_{io}) para um determinado componente "*i*" sofre pouca influência da pressão hidrostática, já que esta é dependente da concentração (x_i), atividade (γ_i) e pressão de saturação ($Psat_i$):

$$p_{io} = x_i \gamma_i Psat_i$$ Equação 2-9

A pressão parcial do permeado (fase vapor), entretanto, dependerá bastante da pressão total reinante e de acordo com a Equação 2-3, quanto menor for mantida a pressão (maior vácuo), maior será o fluxo de permeado. O fluxo de permeado do componente mais volátil sofrerá um decréscimo quando o vácuo aplicado no permeado for maior do que a sua pressão parcial devido à diminuição da força motriz.

2.4 - Membranas poliméricas para pervaporação

Os polímeros utilizados em membranas de pervaporação devem atender alguns requisitos: possuir fluxo e seletividade elevados, além de resistências mecânica, química e térmica (MOON, 2000). Além da síntese de novos polímeros ou busca de polímeros naturais, técnicas de modificações poliméricas como copolimerização, misturas de polímeros e reticulação podem ser empregadas para se obter membranas adequadas para pervaporação.

Na copolimerização dois ou mais diferentes monômeros são utilizados na polimerização e, geralmente, três tipos de copolímeros podem ser encontrados: copolímeros em bloco, copolímeros aleatórios e copolímeros enxertados. Exemplos de membranas com copolímeros são encontrados em OKAMOTO *et al.* (1987) e TOTI et al. (2002).

Uma mistura de dois polímeros que não estejam covalentemente ligados é denominada de mistura polimérica. Nas misturas poliméricas homogêneas os dois polímeros são miscíveis em qualquer composição. Nas misturas heterogêneas não há miscibilidade total. Na maioria dos casos, os polímeros não são miscíveis entre si. Para que ocorra uma mistura homogênea é necessário que a energia livre de mistura (ΔG_M) seja negativa:

$$\Delta G_M = \Delta H_m - T\Delta S_M$$ Equação 2-10

A entalpia de mistura (ΔH_m) e a entropia de mistura (ΔS_M) para dois polímeros quaisquer (1 e 2) podem ser escritas como (RODRIGUEZ *et al.*, 2003):

$$\Delta H_m = \chi \nu_1 \nu_2$$ Equação 2-11

$$\Delta S_M = -R(N_1 \ln \nu_1 + N_2 \ln \nu_2)$$ Equação 2-12

Em que:

χ=parâmetro de interação de Flory-Huggins;
v=fração volumétric a;
N=número de mols

Para que ocorra a mistura, a entalpia de mistura deve ser menor do que o termo ($T\Delta S_M$), conseqüentemente, χ deve ser negativo ou de valor muito pequeno. Valores de χ negativos são encontrados para pares de polímeros que se atraem mutuamente através de ligações de hidrogênio ou de outros tipos de interações secundárias (RODRIGUEZ *et al.*, 2003). Membranas baseadas em misturas poliméricas são por exemplo descritas em WU *et al.* (1994a), LIANG e RUCKENSTEIN (1995) e SVANG-ARIYASKUL *et al,*(2006).

A reticulação de uma membrana polimérica possui duas finalidades: tornar a membrana insolúvel à solução de alimentação e diminuir o seu inchamento de modo que a seletividade seja mantida (HUANG, 1991). Em muitos casos na síntese de membranas é feita uma reticulação por reação química que provoca a interligação de cadeias poliméricas por intermédio de ligações covalentes. Exemplos da literatura são encontrados em HUANG e YEOM (1990), PRAPTOWIDODO (2005) e SVANG-ARIYASKUL *et al,*(2006) que sintetizaram membranas reticuladas para pervaporação.

2.4.1 - Membranas para desidratação de solventes

As membranas usadas na desidratação de solventes orgânicos devem ter natureza hidrofílica. Os primeiros polímeros utilizados na síntese destas membranas foram a celulose e seus derivados. Posteriormente, vários polímeros sintéticos foram estudados para a desidratação do etanol: poli(ácido acrílico) (PAA), poli(álcool vinílico) (PVA), poli(acrilonitrila) (PAN), poli(etileno imina) e nylon 6 (SHAO e HUANG, 2007).

Após o uso da celulose e de seus derivados, outros polímeros naturais foram usados. URAGAMI e SAITO (1989) e MOCHIZUKI et al. (1990) foram os primeiros a utilizar o alginato de sódio na desidratação do etanol. O alginato de sódio é encontrado em algas e sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.6. HUANG et al. (1999), YEOM et al. (1996) e YEOM et al. (1997) melhoraram a resistência mecânica e estabilidade do alginato de sódio através de reticulação ou tratamento térmico. Misturas poliméricas (celulose, PVA e poli(vinil pirrolidona), PVP) também foram utilizadas na melhoria das propriedades do alginato de sódio: ZHANG et al. (1997), YANG et al. (2000), KURKURI et al. (2002), DONG et al. (2006) e KALYANI et al. (2006).

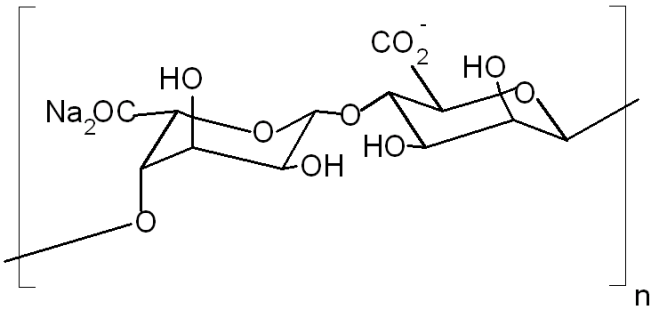


Figura 2.6: Fórmula estrutural do alginato de sódio.

A quitosana é também um polímero natural que apresenta bons resultados na desidratação de solventes. Ela é derivada da quitina através de uma reação de desacetilação. A quitina é encontrada em diversos seres invertebrados, sendo que a sua principal fonte são os crustáceos. MASARU et al. (1985), MATSUDA et al. (1988) e MOCHIZUKI et al. (1989) foram os primeiros a utilizá-la na desidratação do etanol.

Polímeros como poli(sulfona), poli(imidas) e poli(amidas) muitas vezes utilizados como materiais de suporte em membranas por apresentarem boas resistências química e térmica, podem sofrer modificações como copolimerização por enxertia ou sulfonação para melhorar sua hidrofilicidade e serem utilizados na desidratação de solventes. Membranas polieletrólitos com capacidade para troca-iônica, formadas a partir de interações coulômbicas entre poliíons de cargas opostas são também encontradas (CHAPMAN *et al.*, 2008).

Com base no trabalho de CHAPMAN *et al.* (2008) foi elaborado um gráfico (Figura 2.7) que representa a seletividade em relação ao fluxo permeado para diversas membranas poliméricas da literatura utilizadas para a desidratação de etanol e

isopropanol. As temperaturas variam de 25 a 60 °C e as concentrações dos alcoóis de 50 a 95%. Apesar das diferentes condições da alimentação é possível ter uma visão geral do desempenho de diferentes materiais poliméricos.

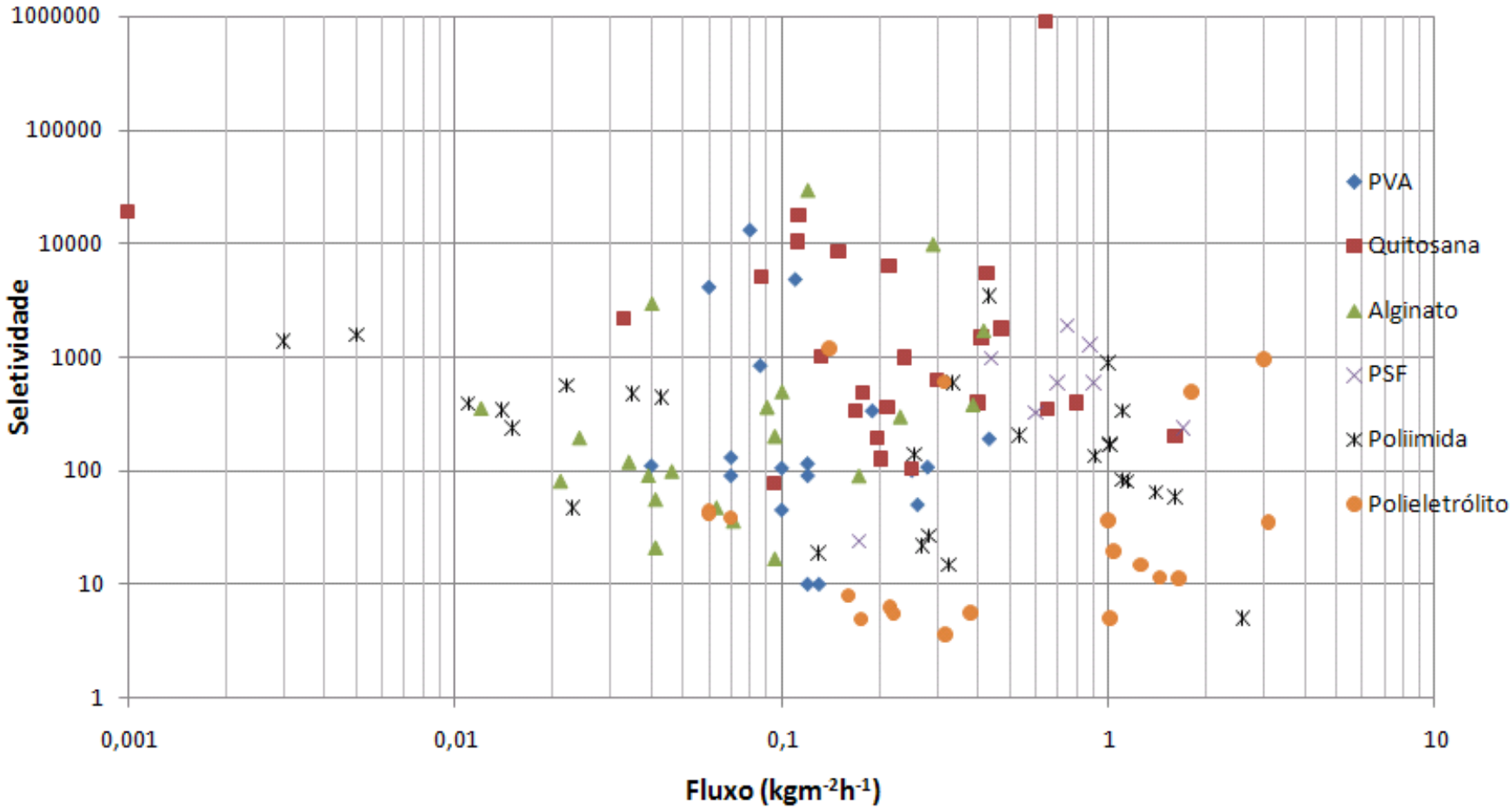


Figura 2.7: Representação da seletividade e do fluxo de permeado para membranas utilizadas na desidratação dos alcoóis etanol e isopropanol. As temperaturas de alimentação variam de 25 a 60 °C e as concentrações dos alcoóis de 50 a 95%. Dados obtidos em CHAPMAN *et al*. (2008).

O gráfico da Figura 2.7 mostra o bom desempenho dos polímeros naturais quitosana e alginato de sódio em relação ao PVA, um dos polímeros mais utilizados na síntese de membranas para a desidratação de solventes orgânicos. No caso específico da quitosana, ela apresentou em grande parte dos casos maiores valores de fluxo de permeado e seletividade do que o PVA.

Apesar dos bons resultados de polímeros sintéticos como poli(sulfona) e poli(imida), estes apresentam a desvantagem de necessitarem de um maior número de modificações durante sua síntese em comparação com o PVA e os polímeros naturais. Estas modificações são em grande parte para a melhoria de hidrofilicidade.

2.4.2 - Membranas para remoção de compostos orgânicos diluídos em água

Além de ser realizada por membranas de pervaporação, a remoção de compostos orgânicos diluídos em água pode também ser feita por adsorção onde o tratamento de águas é o principal enfoque. A principal vantagem da pervaporação frente à adsorção é o fato da primeira ser um processo contínuo sem os incovenientes da regeneração dos adsorventes. Grande parte dessas membranas são de polímeros elastoméricos, principalmente poli(dimetil siloxano) (PDMS) reticulado, pois possuem alta afinidade com os compostos orgânicos, baixa resistência ao transporte e estabilidade química nas soluções de alimentação (SHAO e HUANG, 2007). Membranas de poliuretana também são utilizadas (PESSOA, 1983). Outra importante aplicação da pervaporação, a recuperação de componentes de aromas, também faz uso de membranas organofílicas. A Tabela 2-1 mostra a seletividade de membranas de polímeros elastoméricos para diversos compostos orgânicos.

Tabela 2-1: Seletividade de membranas baseadas em polímeros elastoméricos para a remoção de compostos orgânicos (SHAO e HUANG, 2007)

Polímero	**Composto orgânico**	**Seletividade**	**Referência**
PDMS	Clorofórmio	6.800	NGUYEN e NOBE (1987)
PDMS	Tolueno	25.000	JI *et al*., (1994)
PDMS	Diclorometano	19.000	JI *et al*., (1994)
PDMS	Tricloroetano	5.000	JI *et al*., (1994)
PDMS	Benzeno	11.000	BODDEKER *et al.,* (1990)
PDMS	Estireno	13.000	BODDEKER *et al.,* (1990)
PDMS	Ciclohexano	9.300	BODDEKER *et al.,* (1990)
Poliuretano	Tolueno	10.000	JI *et al*., (1994)
Poliuretano	Tricloroetano	2.600	JI *et al*., (1994)
Poli(éter bloco amida) (PEBA)	Tricloroetano	4.300	JI *et al*., (1994)
Poli(éter bloco amida) (PEBA)	Diclorometano	6.000	JI *et al*., (1994)
poli(acrilonitrila-co-butadieno)	Clorofórmio	18.000	BRUN *et al.,* (1985)
poli(estireno-co-butadieno	Clorofórmio	17.000	BRUN *et al.,* (1985)

2.4.3 - Membranas para separações orgânico-orgânico

Devido aos componentes das misturas orgânico-orgânico serem semelhantes do ponto de vista físico-químico, em geral, a diferença entre as suas sorções é pequena e as membranas disponíveis para essas separações ainda não possuem seletividades elevadas. A seletividade baixa deve-se também ao fato das membranas na presença de solventes orgânicos em temperaturas elevadas apresentarem um grau de inchamento elevado (BAKER, 2004 e SHAO e HUANG, 2007). TANIHARA *et al.* (1994, 1995) utilizaram membranas baseadas em copolímeros de poli(imida) e poli(éter imida) para a separação de compostos aromáticos/alifáticos. Misturas poliméricas de acetato de celulose com polifosfonatos foram também utilizadas em separações de aromáticos/alifáticos por CABASSO *et al.* (1974), CABASSO (1983) e ACHARYA *et al.* (1988).

2.5 - Poli(álcool vinílico) – PVA

O poli(álcool vinílico), PVA, é um polímero sintético obtido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila) (PVAc). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.8.

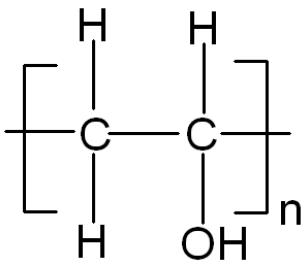


Figura 2.8: Fórmula estrutural do PVA.

Devido à sua resistência e estabilidade químicas, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes densos e boa transparência, este polímero hidrossolúvel possui diversas aplicações: utilização em fibras, filmes, emulsificantes, na produção de adesivos sensíveis a pressão e madeira compensada (GOHIL *et al.*, 2006). As propriedades finais do PVA dependerão do grau de polimerização e do grau de hidrólise do PVAc, sendo este último responsável por propriedades como cristalinidade, estabilidade térmica, solubilidade e inchamento em água. A reticulação do PVA por meio de seus grupos hidroxilas aumenta sua estabilidade térmica e química, possibilitando novas aplicações para este material, inclusive o seu uso na

síntese de membranas. Dentre alguns agentes reticulantes utilizados para o PVA destacam-se os dialdeídos, ácidos dicarboxílicos e dianidridos. A reação de reticulação envolvendo ácidos dicarboxílicos pode resultar em uma matriz contendo grupos carboxílicos que não reagiram, afetando a seletividade específica do PVA (GOHIL *et al.*, 2006).

Diversos processos de separação por membranas fazem uso do PVA como material para a síntese de membranas. WANG *et al.* (2006) utilizaram nanofibras compostas com suporte de PVA e pele de PVA na forma de hidrogel para ultrafiltração. Membranas homogêneas e compostas com pele de PVA para osmose inversa foram sintetizadas por YEOM *et al.* (2000) e RAMOS (2008). KIM *et al.* (2004) e MADAENI *et al.* (2009) realizaram permeações de gases. Membranas para o transporte de oxigênio (FERRAZ, 2003 e FIGUEIREDO, 2008) e de transporte facilitado de CO_2 (DENG *et al.*, 2009) também já foram estudadas.

HUANG e JARVIS (1970) foram alguns dos pioneiros na utilização de membranas de PVA para a desidratação de etanol. Durante a década de 1980 surgiram as primeiras plantas industriais de pervaporação utilizando membranas compostas com pele reticulada de PVA e suporte de poli(acrilonitrila) (PAN) da empresa GFT. KANG *et al.* (1990) modificaram a superfície de membranas anteriormente reticuladas de PVA com ácido monocloroacético, aumentando a hidrofilicidade das mesmas. A seletividade destas membranas dobrou e o fluxo total de permeado praticamente manteve-se constante em comparação com as membranas apenas reticuladas. Ácido amico foi utilizado como agente reticulante de membranas de PVA por HUANG e YEOM (1990). O ácido foi adicionado na solução polimérica de PVA em diferentes concentrações, sendo que a que continha 12% m/m em relação a massa de PVA obteve melhores resultados. Posteriormente as membranas foram submetidas a tratamento térmico a 150 ºC por uma hora e meia para completar as reações de reticulação. A seletividade das membranas variou de 70 – 380 e o fluxo de 30 – 1.600 g/h.m².

Membranas baseadas em redes poliméricas interpenetrantes seqüenciais de PVA e poli(acrilamida) (PAAM), um tipo de mistura polimérica, foram sintetizadas por LIANG e RUCKENSTEIN (1995). O PVA foi utilizado para melhorar as propriedades mecânicas da mistura, enquanto que a PAAM é um polímero mais hidrofílico do que o PVA, melhorando a seletividade da membrana à água. Para uma alimentação contendo 95% m/m de etanol a uma temperatura de 75 ºC foi obtida uma seletividade de 4.100 e um fluxo total de permeado de 60g/h.m². Posteriormente, os autores

conseguiram aumentar o fluxo de permeado utilizando membranas compostas de poli(éter sulfona) (RUCKENSTEIN e LIANG, 1996). Já LEE e HONG (1997) estudaram a influência do grau de hidrólise do PVA na seletividade e fluxo de permeado de membranas reticuladas com ácido amico. O fluxo de permeado foi inversamente proporcional ao grau de hidrólise, enquanto que a seletividade foi diretamente proporcional. O aumento do grau de hidrólise aumenta também a cristalinidade do PVA, pois o menor tamanho dos grupos hidroxila facilita a ordenação e arranjo das cadeias do polímero. A seletividade também é alterada devido à polaridade dos grupos hidroxilas que interagem com as moléculas dos penetrantes.

Membranas de PVA modificadas com plasma foram sintetizadas por RAFIK *et al.* (2003). As superfícies das membranas foram cobertas por camadas de ácido acrílico ou álcool alílico e polimerizadas em reator de fase plasma. As membranas, no entanto apresentaram problemas de estabilidade ou defeitos.

PRAPTOWIDODO (2005) analisou o efeito do grau de reticulação em membranas de PVA reticuladas com glutaraldeído para a desidratação de etanol. O tempo de reação e a concentração de glutaraldeído foram variados, avaliando-se o grau de reticulação através do inchamento da membrana. As membranas com uma maior concentração de glutaraldeído e maior tempo de reação apresentaram menores inchamento e fluxo de permeado, enquanto que a sua seletividade aumentou. A reticulação tornou as cadeias poliméricas mais rígidas e compactas o que ocasiona uma diminuição da difusão das moléculas dos penetrantes (menor fluxo de permeado) e maior seletividade às moléculas de águas.

2.6 - Quitosana

A quitosana, um polímero natural, biodegradável e com alta massa molar é obtido através da reação de desacetilação da quitina. O produto resultante desta reação de desacetilação da quitina envolverá diferentes quantidades de unidades acetiladas e desacetiladas, podendo, então, a quitina e quitosana serem classificadas como copolímeros (BARROSO, 2008). As fórmulas estruturais destes dois polissacarídeos são apresentadas na Figura 2.9.

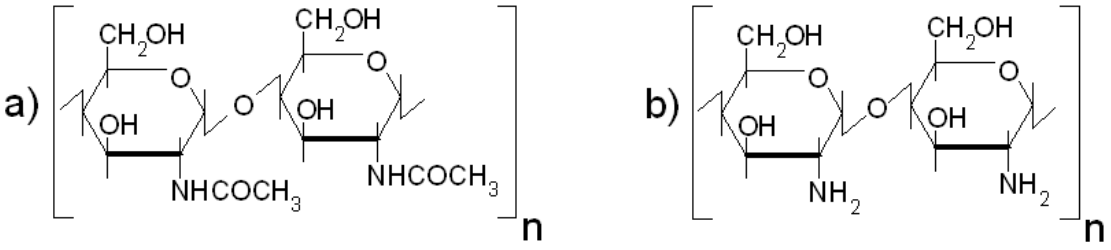


Figura 2.9: Fórmula estrutural da quitina a) e quitosana b).

A quitina é o segundo polímero natural mais abundante da natureza após a celulose. Pode ser encontrada em alguns fungos e diversos animais invertebrados, sendo a sua principal fonte as carapaças externas de crustáceos como camarões e caranguejos.

Em pH neutro, a quitosana não é solúvel em água. Na presença de ácidos orgânicos diluídos como o fórmico ou acético, os grupos $-NH_2$ livres são convertidos em $-NH_3^+$, aumentando a solubilidade da quitosana em água. As propriedades químicas e biológicas únicas da quitosana são devidas a presença dos grupos amino e hidroxila em sua estrutura, permitindo diversas modificações químicas como: acilação, sulfonação, copolimerização por enxerto e reticulação (KRAJEWSKA, 2005 e AYALA *et al.,* 2008).

Devido as suas várias propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não-toxidez e alta adsorção, a quitosana tem sido estudada em inúmeras aplicações: cosméticas, pele artificial, suplementos alimentares, oftalmológicas, liberação controlada de fármacos, agente antibacteriano, anticoagulante sanguíneo e no tratamento de efluentes. Nesta última aplicação, através de adsorção, destacam-se a remoção da cor de efluentes têxteis e a remoção de diferentes metais em solução como o mercúrio, cromo, cádmio, níquel, zinco e cobre (KUMAR, 2000).

A quitosana é utilizada como material para síntese de membranas em praticamente todos os PSM. MUSALE *et al.* (1999) obtiveram membranas compostas de ultrafiltração através da filtração de uma solução de quitosana em uma membrana baseada em poli(acrilonitrila) (PAN). Posteriormente, a membrana composta obtida sofreu um tratamento com NaOH. A presença de grupos funcionais característicos da quitosana na superfície das membranas foi confirmada por análises de MEV, FTIR e espectroscopia fotoelétrica de Raio-X (XPS). Foi observada uma diminuição do fluxo de água pura após a filtração de soluções aquosas ácidas e básicas, provavelmente, devido ao inchamento da quitosana. YOON *et. al.* (2006) sintetizaram nanofibras

compostas de PAN com uma pele de quitosana com espessura de cerca de 1 µm e diâmetro de poro variando de 124 a 720 nm. A porosidade das nanofibras foi da ordem de 70%. A rejeição para efluente oleoso foi em torno de 99,9% e o fluxo superior ao de membranas comerciais de nanofiltração. Exemplos de membranas de ultrafiltração modificadas com peles de quitosana para imobilização enzimática são apresentadas em KRAJEWSKA (2005).

YANG e ZALL (1984) sintetizaram membranas densas de quitosana para osmose inversa obtendo um fluxo de $1{,}67 \times 10^{-3}$ $cm^3/cm^2.s$ e rejeição a NaCl de 78,8%. YEOM *et al.* (1998) utilizaram membranas de osmose inversa de quitosana e alginato de sódio para a separação de um surfactante aniônico. A rejeição obtida foi superior a 99%.

LIN *et al.* (2004) melhoraram a hemocompatibilidade de membranas de PAN para hemodiálise, através da imobilização de um complexo polieletrólito formado por quitosana e heparina.

KRAJEWSKA (2001) analisou propriedades de difusão de membranas de hidrogel de quitosana reticuladas com glutaraldeído para uso em sistemas de liberação controlada. Os hidrogéis consistem de cadeias poliméricas reticuladas e com um grau de inchamento elevado, capazes de armazenar uma grande quantidade de água. A presença de cargas nos polímeros dos hidrogéis permite que haja uma transição de um grau de inchamento elevado para um baixo por meio de mudanças de temperatura, pH ou campo elétrico (RODRIGUEZ *et al.*, 2003).

Membranas de quitosana inchadas em água foram sintetizadas por EL-AZZAMI e GRULKE (2008) para as separações de CO_2/H_2 e CO_2/N_2 por meio de transporte facilitado. A permeabilidade do CO_2 foi de 482 Barrer e as seletividades para os sistemas CO_2/H_2 e CO_2/N_2 foram de 43,2 e 250, respectivamente, a uma temperatura de 110°C e pressão de 1,5 atm. Posteriormente, esses mesmos autores (EL-AZZAMI e GRULKE, 2009), sob as mesmas condições de operação, aumentaram a permeabilidade do CO_2 para 1.500 Barrer e as seletividades dos sistemas CO_2/H_2 e CO_2/N_2 para 144 e 852, respectivamente. O aumento da permeabilidade e das seletividades foi alcançado através da adição de alginato de sódio na membrana de quitosana. ITO *et al.*(1997), XIAO *et al.*(2007) e LIU *et al.*(2008) também utilizaram membranas de quitosana inchadas em água para a permeação de gases.

Os primeiros trabalhos utilizando membranas de quitosana para a desidratação de solventes orgânicos datam da década de 1980 (MASARU *et al.*, 1985) e envolviam

a desidratação de etanol. MOCHIZUKI *et al.*(1989) analisaram os efeitos do grau de desacetilação, pré-tratamento com sais ($CoSO_4$, $ZnSO_4$ e $MnSO_4$), temperatura e composição de alimentação na remoção de água de soluções alcoólicas através de membranas densas. Para uma composição de 95% m/m de etanol na alimentação, a uma temperatura de 60ºC, obteve-se uma seletividade de 12 e fluxo de 570 g/h.m². O grau de desacetilação não influenciou a seletividade das membranas e o fluxo de permeado também não sofreu alterações, exceto para um grau de desacetilação de 98%, onde se observou uma queda de fluxo. Esta diminuição do fluxo foi explicada pelo aumento da cristalinidade, já que esse grau de desacetilação possuía a maior porcentagem de cristalinidade (26%), enquanto que as amostras com grau de desacetilação entre 72 a 90% possuíam uma cristalinidade média de 18%. Como as moléculas de água e etanol só permeiam na região amorfa do polímero, um aumento da região cristalina ocasiona uma queda de fluxo. A adição de sais ocasionou um aumento da seletividade, provavelmente relacionada com a diminuição da mobilidade segmental provocada pela formação de complexos de íons metálicos. A seletividade não variou com a temperatura de alimentação. Este comportamento incomum talvez esteja ligado à estrutura das ligações glicosídicas da quitosana.

A reticulação e a utilização de misturas poliméricas de quitosana foram estratégias adotadas para melhorar as propriedades de separação das membranas deste polímero. URAGAMI e TAKIGAWA (1990) foram um dos primeiros a reticular membranas densas de quitosana. O agente reticulante utilizado foi o glutaraldeído e para uma alimentação contendo 90% m/m de etanol a uma temperatura de 40ºC, atingiu-se uma seletividade de 2.557 e fluxo de 25 g/h.m². WATANABE e KYO (1992) utilizaram uma membrana de fibra oca de poli(acrilonitrila) com pele de quitosana para a desidratação de solventes orgânicos. Misturas poliméricas de PVA e quitosana em diferentes proporções foram utilizadas como pele em um suporte de polisulfona poroso de ultrafiltração por WU *et al.* (1994a e 1994b). Para a reticulação é utilizado um ácido carboxílico adicionado nas soluções poliméricas. O ácido utilizado e sua proporção não são mencionados pelos autores. Para uma composição próxima ao azeótropo a 70 ºC foram obtidos uma seletividade superior a 500 e um fluxo de permeado de 200g/h.m². A avaliação da compatibilidade das misturas poliméricas da pele foi feita pela análise da temperatura de transição vítrea (Tg) por calorimetria exploratória diferencial DSC. A caracterização das superfícies das membranas foi feita por espectrometria na região do infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raios-x. As análises de DSC mostraram que as diferentes proporções de quitosana/PVA possuíam diferentes temperaturas de transição vítrea e

estas estavam entre as do PVA e da quitosana. A efetivação da reação de reticulação é justificada pela diminuição da banda relativa aos grupos hidroxilas e NH_2 assim como pelo aparecimento de uma banda em 1.550 cm^{-1} do grupo $-NH_3^+$. Houve uma diminuição da cristalinidade com o aumento da concentração de agente reticulante mostrada pela análise de difração de Raios-x. Esta diminuição de cristalinidade se refletiu na diminuição da seletividade e no aumento de fluxo de permeado das membranas.

NAWAWI e HUANG (1997) sintetizaram membranas densas e compostas (suporte de poli(sulfona)) de quitosana para a desidratação de isopropanol. As membranas foram reticuladas através da imersão em uma solução aquosa contento diisocianato de hexametileno (HDI) 1% m/m e acetona 50% m/m. O tempo de imersão ou reticulação das membranas nesta solução variou de 6 a 24 horas. O comportamento da seletividade e fluxo total de permeado em função do tempo de reticulação é mostrado na Figura 2.10.

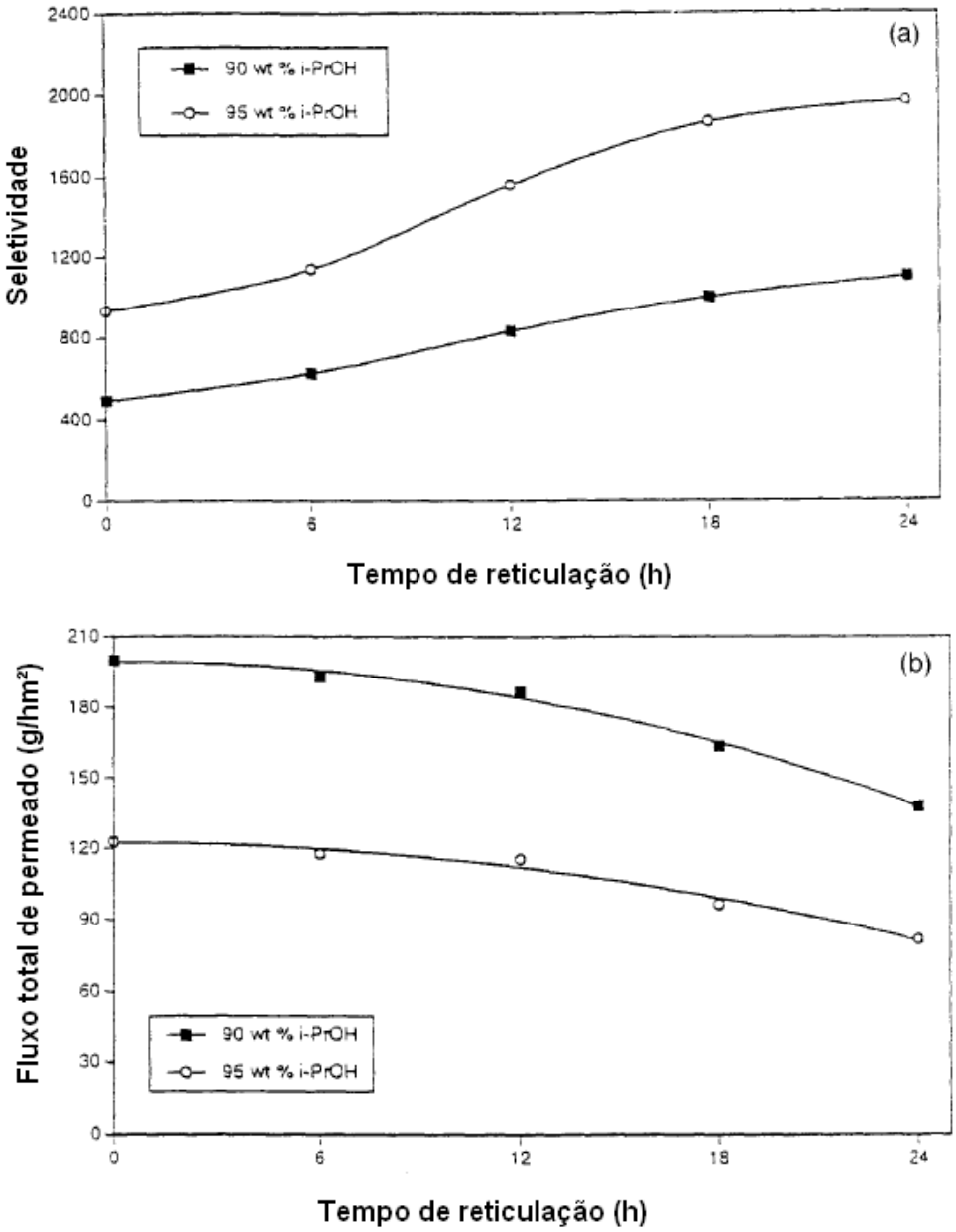


Figura 2.10: Efeito do tempo de reticulação na seletividade (a) e fluxo total de permeado (b) a uma temperatura de 30ºC. Adaptado de NAWAWI e HUANG, 1997.

A seletividade aumenta com o tempo de reticulação, mas diminuiu o fluxo total de permeado devido à diminuição do grau de inchamento da membrana. Os autores explicam que há redução na mobilidade segmental o que faz também diminuir o volume livre para sorção e difusão.

Membranas densas e compostas baseadas em misturas poliméricas de quitosana e poli(ácido acrílico) (PAA) foram sintetizadas por SHIEH e HUANG (1997). Para uma composição de alimentação com 95% de etanol m/m a 30ºC, a membrana

densa obteve um fluxo de 33g/h.m² e seletividade de 2.216, enquanto que a composta atingiu um fluxo de permeado de 132 g/h.m² e seletividade de 1.008. Como esperado, o fluxo de permeado aumentou com a temperatura. A seletividade, no entanto, diminuiu para soluções de alimentação com teor de água superior a 30% m/m. Os autores explicaram este comportamento incomum através da contribuição importante da energia de ativação de sorção, relacionada com a forte interação entre as moléculas de água e os grupos funcionais da membrana.

LEE *et al.* (1997) utilizaram membranas compostas de poli(éter sulfona) (suporte poroso) e quitosana (pele) na desidratação de etanol e isopropanol. As membranas foram reticuladas por imersão em um banho contendo metanol e ácido sulfúrico. A variação do tempo de reticulação foi estudada e para um tempo de 100 minutos, com uma alimentação contendo 95% de etanol m/m a 80°C, foi obtida uma seletividade em torno de 500 e um fluxo de permeado de 200g/h.m^2.

Membranas compostas de quitosana em um substrato microporoso de poli(sulfona) foram preparadas por HUANG *et al.* (1999) e utilizadas na pervaporação de isopropanol. Como a quitosana é hidrofílica e a poli(sulfona) hidrofóbica, a afinidade entre estes dois materiais foi melhorada através da imersão do substrato de poli(sulfona) em soluções de PVA, PAA e hidroxietilcelulose. A pele de quitosana só foi depositada após as imersões nestas soluções. Posteriormente, foi realizada a reticulação das membranas em uma solução contendo acetona, ácido sulfúrico e glutaraldeído. Para uma alimentação contendo 95% m/m de etanol a 50°C a seletividade e o fluxo de permeado ficaram em torno 400 e 400 g/h.m^2, respectivamente.

GE *et al*. (2000) sintetizaram membranas densas de quitosana tratadas termicamente e, posteriormente, reticuladas através de imersão em soluções de ácido sulfúrico para a desidratação de etanol. A temperatura do tratamento térmico variou de 30 a 95°C, o tempo de tratamento térmico de 30 a 120 minutos e a concentração de H_2SO_4 de 0,5 a 2,0 M. O efeito da temperatura do tratamento térmico no fluxo de permeado e seletividade são mostrados na Figura 2.11.

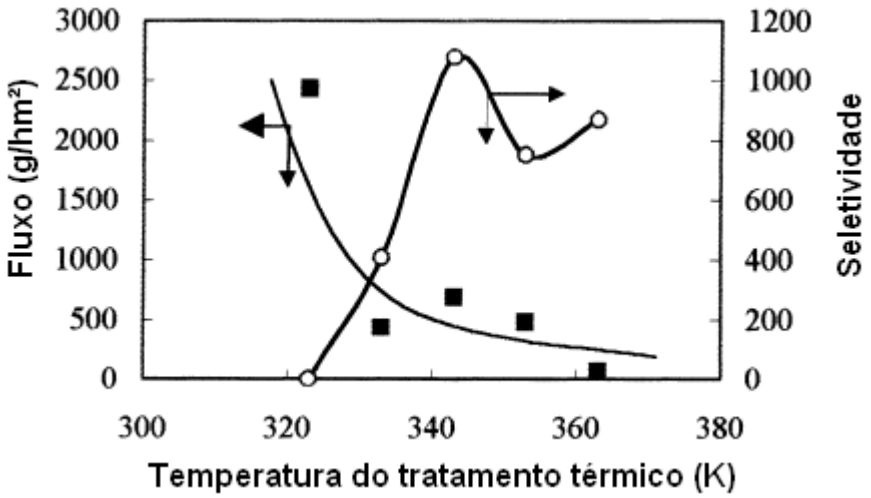


Figura 2.11: Efeito da temperatura do tratamento térmico no fluxo de permeado e na seletividade de membrana de quitosana. Temperatura de alimentação: 75°C; composição de alimentação: 90% v/v de etanol. Adaptado de GE *et al*., 2000.

Os autores concluíram que a temperatura do tratamento térmico é o fator que mais afeta as propriedades de separação da membrana. Observa-se que com o aumento da temperatura do tratamento térmico há uma diminuição do fluxo de permeado e aumento de seletividade, exceto para temperaturas superiores a 70°C. O valor máximo de seletividade nesta temperatura é atribuído a maior densidade de empacotamento das cadeias poliméricas e dos domínios cristalinos na membrana. A análise estrutural das membranas também revelou que quanto maior for a quantidade e o tamanho dos domínios cristalinos, melhor serão as propriedades de separação da membrana.

CHANACHAI *et al.* (2000) e JIRARATANANON *et al.* (2002a e 2002b) utilizaram membranas densas e compostas baseadas em misturas poliméricas de quitosana e hidroxietilcelulose. As membranas foram reticuladas em uma solução aquosa contendo uréia, formaldeído, ácido sulfúrico e etanol. O suporte poroso utilizado nas membranas compostas foi de acetato de celulose. Para a desidratação de uma solução contendo 90% m/m de etanol a uma temperatura de 60ºC foi obtido um fluxo de 112 g/h.m² e seletividade de 10.491. Para uma mesma composição de isopropanol também a 60ºC, o fluxo foi de 175g/h.m² e a seletividade foi de 26.091. Estes valores referem-se às membranas densas. A adição de hidroxietilcelulose tornou as membranas de quitosana mais hidrofílicas e a sua proporção mais adequada foi função da concentração e composição da alimentação envolvida.

Membranas densas baseadas em misturas poliméricas de PVA e quitosana foram tratadas termicamente a 150°C por uma hora e reticuladas por imersão em uma

solução aquosa de acetona, ácido sulfúrico e glutaraldeído (SVANG-ARIYASKUL *et al.,* 2006). A membrana que continha 75% m/m de quitosana em sua composição obteve o melhor desempenho para a desidratação de isopropanol. Foi obtido um fluxo de 644 g/h.m^2 para uma alimentação contendo 90% m/m de isopropanol a 60 °C. Para esta membrana, apenas água foi detectada no permeado (em torno de 100%), mesmo com a variação de temperatura e composição da alimentação. Foi observado um aumento do fluxo de permeado com o aumento da fração de quitosana nas membranas, enquanto que a seletividade teve uma relação mais complexa.

RAO *et al.* (2007) também sintetizaram membranas densas de misturas poliméricas de PVA e quitosana para desidratar isopropanol e tetrahidrofurano. A reticulação foi feita com uma solução aquosa contendo uréia, formaldeído, ácido sulfúrico e etanol. As membranas foram caracterizadas por meio de análises de DSC, FTIR e inchamento. Para uma composição de alimentação contendo 90% de isopropanol a 30 °C foi obtida uma seletividade de 17.991 e um fluxo de permeado de 113 g/h.m^2.

A compatibilidade entre um suporte de poli(tetrafluor etileno) (PTFE) e uma pele de quitosana foi melhorada através de uma polimerização por enxerto via plasma (LIU *et al.*, 2007). A membrana composta foi utilizada na desidratação de isopropanol obtendo-se um fluxo de permeado de 1.730 g/hm^2 e uma seletividade de 775 para uma alimentação de 70% m/m de etanol com temperatura de 70 °C.

Membranas de fibra oca com suporte de poli(acrilonitrila) (PAN) e pele de quitosana reticuladas com γ-glicidilpropiltrimetoxissilano foram utilizadas para a desidratação de isopropanol (TSAI *et al.*, 2008). Os suportes porosos foram recobertos externamente com a solução contendo quitosana e o agente reticulante. Após a etapa de recobrimento, as membranas sofreram um tratamento térmico com a temperatura variando de 40 a 100 °C por um período de uma hora em cada temperatura. A caracterização da estrutura e morfologia das membranas foi feita através de análises de FTIR, MEV e microscopia de força atômica (MFA). A espessura média da pele variou de 0,69 a 3,04μm para concentrações da solução de quitosana variando de 0,5 a 2% m/m, respectivamente. Para uma solução de alimentação contendo 90% m/m de isopropanol a 25 °C, foi atingido um fluxo de permeado de 145 g/h.m^2 e um permeado contendo 99,7% m/m de água.

Membranas de quitosana também foram utilizadas na desidratação de outros solventes orgânicos, como o etileno glicol (FENG e HUANG, 1996, CHEN e CHEN, 1996 e NAM e LEE, 1999) e acetona (SRIDHAR *et al.,* 2003 e ZHANG *et al.*, 2007).

2.7 - Goma guar

A goma guar é um polissacarídeo neutro e hidrossolúvel obtido do endosperma das sementes da leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus*, sendo constituída por unidades das hexoses (1→4)-β-D-manose e (1→6)-α-D-galactose. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 2.12.

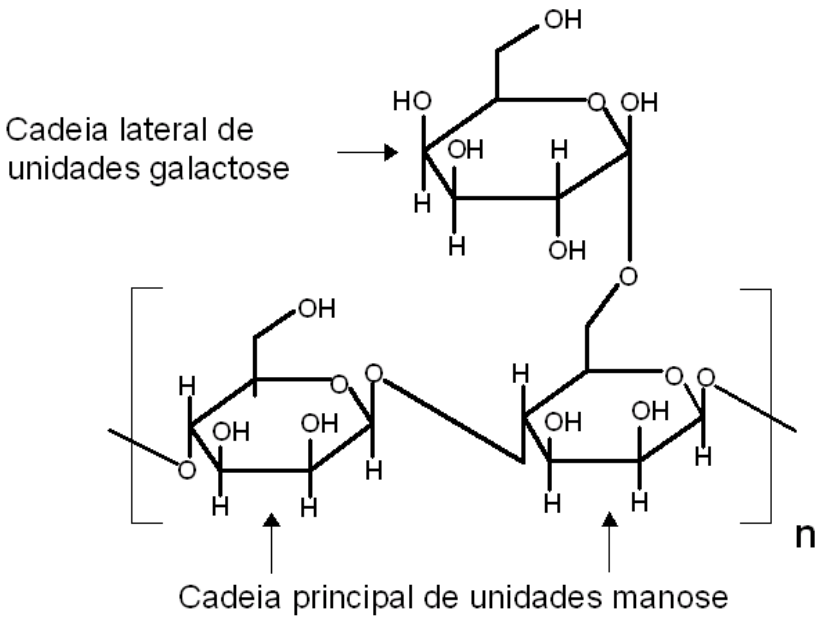


Figura 2.12: Fórmula estrutural da goma guar.

Por ser constituído apenas destas hexoses e ser extraído de uma planta, esse polissacarídeo também é denominado de galactomanana (LOPES, 1989). A presença dos grupamentos laterais de unidades galactose confere a este polímero natural uma forte interação com a água e, conseqüentemente, uma alta solubilidade (BARRÉ *et al.*, 2007). Durante a segunda guerra mundial, a *Cyamopsis tetragonolobus* originária do Paquistão foi aclimatada nos Estados Unidos para suprir a falta de goma alfarroba superando a produção desta última (ROJAS, 1999) e se tornando a goma mais importante em termos de consumo industrial (BARRÉ *et al.*, 2007) .

As soluções de goma guar possuem alta viscosidade mesmo em baixas concentrações. Isto se deve a dois motivos: sua massa molar elevada (cerca de $20x10^5$ Da) e a existência de interações intermoleculares devido às ligações de hidrogênio. As interações inter e intramoleculares proporcionadas pelas ligações de hidrogênio são também responsáveis pela formação de agregados coloidais não dissolvidos com tamanhos variando de 10 a 100 µm (MA e PAWLIK, 2007, SANDOLO *et al.*, 2009).

Devido ao seu baixo custo e suas soluções de alta viscosidade são inúmeras as aplicações da goma guar, sendo a principal delas na indústria alimentícia como estabilizante e espessante de sorvetes, pães, molhos e bebidas (MIYAZAWA e FUNAZUKURI, 2006).

TIRAFERRI *et al.* (2008) a utilizaram para aumentar a estabilidade coloidal de nanopartículas de ferro para a remediação de águas subterrâneas contaminadas. Estas nanopartículas já foram utilizadas com sucesso em reações envolvendo compostos halogenados, pesticidas e metais pesados. Nanocompósitos superabsorventes baseados em goma guar e rectorita, um tipo de argila, foram preparados por WANG e WANG (2009). Estes materiais encontram aplicações na agricultura, tratamento de efluentes e produtos de higiene.

Na produção de petróleo a goma guar é adicionada aos fluidos de perfuração ou utilizada em processos de fraturamento hidráulico para diminuir a fricção e a potência necessária (ROJAS, 1999 e BARRÉ *et al.*, 2007). Aplicações nas indústrias de mineração, têxtil, tintas, papel, cosméticos e explosivos são também encontradas (ROJAS, 1999 e MIYAZAWA e FUNAZUKURI, 2006).

Uma das aplicações mais promissoras dos polímeros naturais, incluindo a goma guar é a sua utilização como excipiente em medicamentos de liberação controlada, onde propriedades como biocompatibilidade e biodegradabilidade são fundamentais. HUANG *et al.* (2007) sintetizaram e caracterizaram por meio de análises de FTIR, MEV, DSC, análise termogravimétrica (TGA) e ensaios de tensão membranas de hidrogéis baseadas em misturas poliméricas de goma guar e poli(ácido acrílico) (PAA). A compatibilidade das misturas poliméricas foi confirmada pelas análises de DSC. Houve também melhorias na estabilidade térmica e propriedades mecânicas das membranas com a adição da goma guar.

SANDOLO *et al.* (2009) reportam a utilização da goma guar reticulada com glutaraldeído na liberação de fármacos. Os autores estudaram a dependência da

reação de reticulação entre a goma guar e o glutaraldeído com a temperatura de preparação das amostras e a quantidade do agente reticulante utilizado em hidrogéis.

TOTI *et al.* (2002) utilizaram membranas de misturas poliméricas de alginato de sódio e goma guar enxertada com poli(acrilamida) para a desidratação de ácido acético. As membranas foram reticuladas com glutaraldeído e sua compatibilidade confirmada por meio de medidas de viscosidade. Foi observado um aumento do fluxo de permeado e diminuição da seletividade com o aumento da fração de goma guar enxertada com poli(acrilamida) na mistura polimérica. Membranas semelhantes foram utilizadas posteriormente por TOTI e AMINABHAVI (2002) na desidratação de isopropanol. As membranas que continham a maior proporção de goma guar enxertada com poli(acrilamida) apresentaram as maiores seletividades para diferentes soluções de alimentação. Para uma alimentação contendo 90% de isopropanol a uma temperatura de 50 °C, as seletividades variaram entre 318 a 634 e os fluxos de permeado de 56 a 73 g/h.m^2 em função das proporções de goma guar enxertada com poli(acrilamida) na mistura polimérica.

3. Materiais e métodos

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados e os procedimentos de preparo e caracterização das membranas densas e compostas na forma de fibras ocas. Os testes de adesão e solubilidade das colas testadas nos módulos com fibras ocas são também apresentados.

3.1 - Síntese de filmes e membranas densas de PVA, quitosana, PVA/quitosana, goma guar e PVA/goma guar

A metodologia empregada na síntese das membranas densas é apresentada a seguir.

3.1.1 - Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes: PVA 99% hidrolisado com massa molar média (Mw) entre 85.000 e 124.000 Da (Sigma-Aldrich), ácido maléico (Spectrum), quitosana de massa molar média e grau de desacetilação de 75 a 85% (Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Tedia), goma guar (Sigma-Aldrich) com massa molar média não fornecida pelo fabricante. Apesar da massa molar média da quitosana não ser fornecida pelo fabricante, valores da literatura para quitosanas de massa molar média estão em torno de 10^5 Da (FERNÁNDEZ *et al.*, 2006). Para a goma guar, TIRAFERRI *et al.*, (2008) e MIYAZAWA e FUNAZUKURI, (2006) reportaram valores em torno de 20 x 10^5 Da para a massa molar média da goma guar.

3.1.2 - Preparo dos filmes e membranas

Para o preparo dos filmes de PVA, o polímero previamente seco em estufa foi dissolvido em água destilada na concentração de 10% m/m, a uma temperatura de 95°C em banho de glicerol sob agitação magnética. O balão ou erlenmeyer contendo a solução foi conectado a um condensador evitando-se a evaporação do solvente. Após a dissolução completa do polímero, a solução era resfriada a temperatura ambiente mantendo-se a agitação. O agente reticulante utilizado foi o ácido maléico, cuja estrutura química é apresentada na Figura 3.1 e adicionado na razão molar ácido maléico/monômero de PVA igual a 0,04 até a sua completa dissolução.

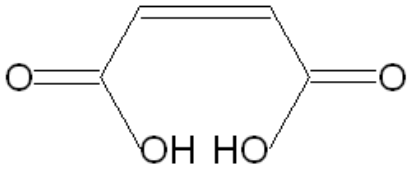


Figura 3.1:Estrutura química do ácido maléico.

Após o seu preparo, as soluções poliméricas eram vertidas em placas de petri de poliestireno. Os filmes foram secos a uma temperatura ambiente de cerca de 25°C. Após secos, os filmes foram retirados das placas e submetidos a tratamento térmico para a reticulação do PVA em estufa a 150°C por 30 minutos. O procedimento de preparo dos filmes de PVA está ilustrado na Figura 3.2. Os filmes foram mantidos posteriormente em dessecador.

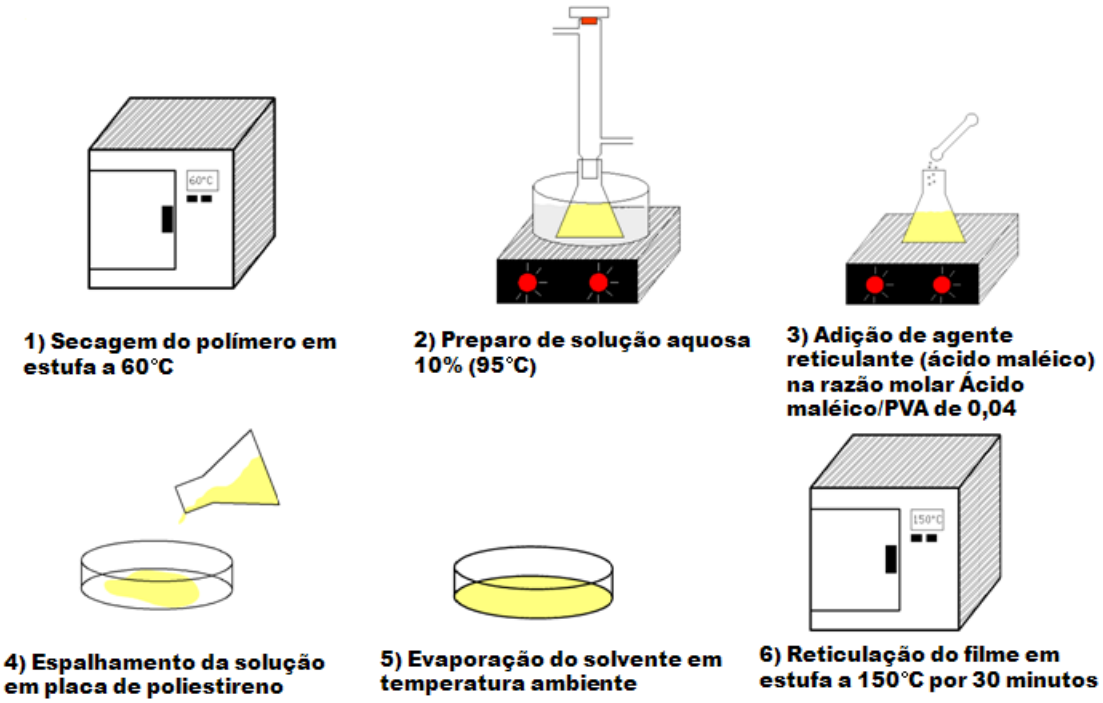


Figura 3.2: Procedimento de preparo dos filmes ou membranas de PVA.

O preparo dos filmes de PVA, inclusive a razão molar de ácido maléico/PVA, foi baseado em trabalhos anteriores do laboratório (NOBREGA *et al.*, 1988, FIGUEIREDO, 2008 e RAMOS, 2008).

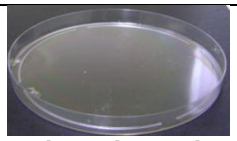
Como mostrado na revisão da literatura, em grande parte dos casos, a etapa de reticulação é feita posteriormente através da imersão das membranas em banhos

contendo o agente reticulante. Há dois inconvenientes nesta metodologia: não há garantia da homogeneidade da reticulação por toda a membrana e é necessária mais uma etapa na obtenção da mesma. A adição do agente reticulante durante o preparo da solução polimérica elimina esses problemas garantindo a homogeneidade das reações que promovem a reticulação e eliminando uma etapa adicional na obtenção da membrana.

No preparo dos filmes e membranas com quitosana ou quitosana/PVA em sua composição, os polímeros foram previamente secos em estufa e a quitosana foi adicionada na concentração de 3% m/m em água destilada contendo ácido acético glacial na concentração de 4,5% m/m para melhorar a solubilidade da quitosana em água. A agitação magnética foi mantida por 24 horas. Para as soluções poliméricas contendo quitosana/PVA a solução polimérica de PVA foi preparada da forma mostrada anteriormente para os filmes e membranas contendo apenas PVA em sua composição. Em seguida houve a adição do ácido maléico (agente reticulante) na razão molar ácido maléico/monômero de quitosana igual a 0,05. Quando eram preparadas soluções poliméricas de quitosana/PVA, as duas soluções foram misturadas em três diferentes proporções e mantidas sob agitação magnética por 24 horas. Para remover impurezas e partículas não dissolvidas, as soluções foram filtradas posteriormente com o auxílio de uma tela de aço inoxidável.

Foram testados diferentes materiais para se espalhar as soluções poliméricas com o objetivo de se obter filmes sem falhas e que fossem fáceis de remover. A Tabela 3-1 mostra um resumo dos materiais testados como superfícies de espalhamento.

Tabela 3-1: Materiais testados como superfície de espalhamento da solução polimérica de quitosana.

Solução polimérica	**Placa de Teflon® com faca de espalhamento**	**Placa de vidro**	 **Placa de petri (poliestireno)**	**Papel de transparência (acetato de celulose)**
Quitosana	Adequada	Não adequada	Adequada	Adequada
PVA/quitosana	Adequada	Não adequada	Adequada	Adequada

Os filmes foram secos a uma temperatura ambiente de cerca de 25°C. Após secos, foram retirados das placas e submetidos a tratamento térmico para a reticulação em

estufa a 150°C por 15 e 30 minutos. O procedimento de preparo dos filmes está ilustrado na Figura 3.3. Os filmes foram mantidos posteriormente em dessecador.

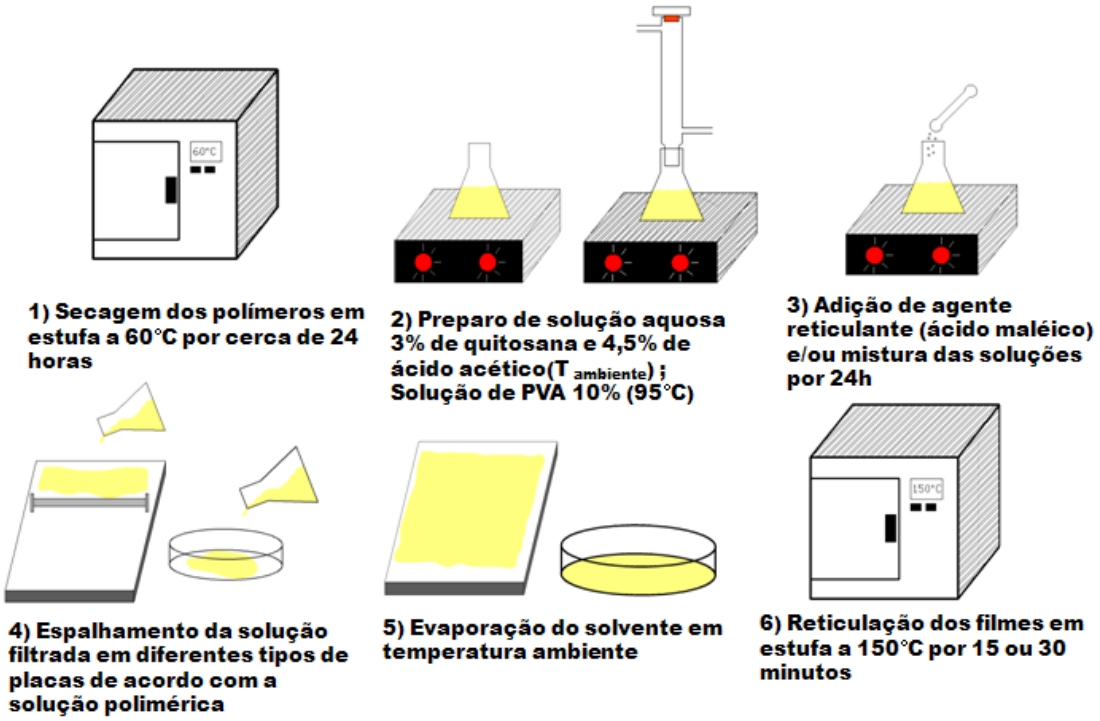


Figura 3.3: Procedimento de preparo dos filmes ou membranas de quitosana e PVA/quitosana.

A metodologia empregada no preparo das soluções e a escolha de um ácido carboxílico como agente reticulante foi baseada, respectivamente, nos trabalhos de MOCHIZUKI *et al.,* 1989, SVANG-ARIYASKUL *et al.*, 2006 e WU *et al.*, 1994a. A razão molar de ácido maléico/monômero de quitosana foi baseada na razão utilizada para a obtenção dos filmes de PVA já que o trabalho de WU *et al.*, 1994a não informa a concentração utilizada de agente reticulante.

A codificação utilizada para as membranas de PVA, quitosana e quitosana/PVA são mostradas na Tabela 3-2. Os filmes foram mantidos posteriormente em dessecador.

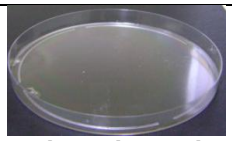
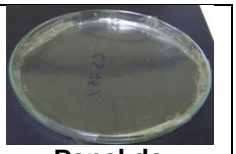
Tabela 3-2: Codificação utilizada para as membranas de PVA, quitosana e PVA/quitosana.

Abreviação	%Quitosana em massa no filme seco	%PVA em massa no filme seco	Temperatura de reticulação/ tratamento (°C)	Tempo de reticulação/ tratamento (minutos)	Presença de agente reticulante
PVA100%NR	0	100	-	-	Não
PVA100%T150t30	0	100	150	30	Sim
CS9%NR	9	91	-	-	Não
CS9%T150t15	9	91	150	15	Sim
CS9%T150t30	9	91	150	30	Sim
CS23%NR	23	77	-	-	Não
CS23%T150t15	23	77	150	15	Sim
CS23%T150t30	23	77	150	30	Sim
CS47%NR	47	53	-	-	Não
CS47%T150t15	47	53	150	15	Sim
CS47%T150t30	47	53	150	30	Sim
CS100%NR	100	0	-	-	Não
CS100%NRT150t15	100	0	150	15	Não
CS100%NRT150t30	100	0	150	30	Não
CS100%T150t15	100	0	150	15	Sim
CS100%T150t30	100	0	150	30	Sim

O preparo das soluções poliméricas de goma guar e goma guar/PVA envolveu a secagem dos polímeros em estufa e a dissolução da goma em água destilada na concentração de 2% m/m. Foi mantida agitação magnética por 24 horas. Para as soluções poliméricas contendo goma guar/PVA, a solução polimérica de PVA foi preparada da forma mostrada anteriormente para os filmes e membranas contendo apenas PVA em sua composição Em seguida houve a adição do ácido maléico (agente reticulante) nas razões molares ácido maléico/monômero de goma guar iguais a 0,2 e 4. As concentrações de goma guar e as razões molares de agente reticulante foram baseadas nos trabalhos de HUANG *et al.*, 2007 e SANDOLO *et al.*, 2008. Quando eram preparadas soluções poliméricas de goma guar/PVA, as duas soluções foram misturadas na proporção de 6% em massa de goma guar presente no filme seco e mantidas sob agitação magnética por 24 horas. Para remover impurezas e partículas não dissolvidas, as soluções foram filtradas posteriormente com o auxílio de uma tela de aço inoxidável.

Diferentes materiais para se espalhar as soluções poliméricas contendo goma guar foram testados. A Tabela 3-3 mostra um resumo destes materiais testados.

Tabela 3-3: Materiais testados como superfície de espalhamento das soluções poliméricas de goma guar e PVA/goma guar.

Solução polimérica	**Placa de Teflon® com faca de espalhamento**	**Placa de vidro**	 **Placa de petri (poliestireno)**	 **Papel de transparência (acetato de celulose)**
Goma guar	Não Adequada	Não adequada	Adequada	Não Adequada
PVA/goma guar	Não Adequada	Não adequada	Adequada	Não Adequada

A placa de poliestireno se mostrou mais adequada para o espalhamento de todas as soluções poliméricas. Este melhor desempenho deve estar relacionado às menores forças de atração entre a superfície de poliestireno (fracamente polar) e as soluções poliméricas (fortemente polar) permitindo a retirada dos filmes secos de forma mais fácil.

Os filmes foram secos a uma temperatura ambiente de cerca de 25°C. Após secos, foram retirados das placas e submetidos a tratamento térmico para a reticulação do polímero em estufa a 150°C por 15 e 30 minutos. A seqüência de preparo dos filmes de goma guar é análoga a apresentada para o PVA e quitosana (Figura 3.2 e Figura 3.3).

A codificação utilizada para as membranas preparadas são mostradas na Tabela 3-4. Os filmes foram mantidos posteriormente em dessecador.

Tabela 3-4: Codificação utilizada para as membranas de goma guar e PVA/goma guar. r* = razão molar ácido maléico/monômero de PVA ou goma guar.

Abreviação	%Goma guar em massa no filme seco	%PVA em massa no filme seco	Temperatura de reticulação/ tratamento (°C)	Tempo de reticulação/ tratamento (minutos)	$r^*_{ácido\ maléico}$ (PVA)	$r^*_{ácido\ maléico}$ (goma guar)
GG100%NR	100	0	-	-	-	-
GG100%NRT150t15	100	0	150	15	-	-
GG100%NRT150t30	100	0	150	30	-	-
GG100%T150t15r02	100	0	150	15	-	0,2
GG100%T150t15r4	100	0	150	15	-	4
GG100%T150t30r02	100	0	150	30	-	0,2
GG100%T150t30r4	100	0	150	30	-	4
GG6%NR	6	94	-	-	-	-
GG6%T150t15	6	94	150	15	0,04	0,2
GG6%T150t30	6	94	150	30	0,04	0,2

3.1.3 - Determinação da espessura média das membranas das membranas planas

Com o auxílio de um micrômetro mecânico Mitutoyo, foram feitas dez medidas de espessuras em pontos varrendo a superfície das membranas planas. A espessura adotada para a caracterização foi a média destas dez medições.

A Tabela 3-5 mostra as espessuras médias encontradas para as membranas utilizadas nos ensaios de pervaporação.

Tabela 3-5: Espessuras médias das membranas densas utilizadas nos ensaios de pervaporação.

Membrana	Espessura média (μm)	Desvio padrão (μm)
PVA100%T50t30	81	7
CS9%T150t15	94	15
CS9%T150t30	88	8
CS100%T150t15	30	2
GG6%T50t30	110	16

3.1.4 - Determinação do grau de inchamento

Para avaliar a eficiência da reticulação, amostras dos filmes reticulados secos foram pesadas em balança com precisão de milésimo de grama. Em seguida os filmes foram imersos em frascos contendo soluções com diferentes concentrações de etanol e água a temperatura ambiente. Após 24 horas, os filmes imersos foram removidos e tiveram suas massas novamente pesadas. O grau de inchamento (*I*) em porcentagem foi determinado pela Equação 3-1.

$$I = \frac{M_m - M_s}{M_s}$$ Equação 3-1

Em que M_m é a massa do filme molhado e M_s é a massa do filme seco. Os ensaios foram feitos em duplicata.

3.1.5 - Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se um espectrômetro FTIR, Spectrum 100 (Perkin Elmer) com o acessório de refletância total atenuada (ATR) com o intuito de avaliar o consumo dos grupos hidroxilas, a presença de grupos característicos do PVA, quitosana e goma guar, o aparecimento de grupos funcionais que evidenciem as reações de reticulação e o efeito do tempo do tratamento térmico. A resolução empregada foi de $2cm^{-1}$ com 32 varreduras para cada amostra. A região analisada localizava-se entre 650 e $4.000cm^{-1}$.

3.1.6 - Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi utilizado um calorímetro DSC-7 (Perkin Elmer) para analisar as temperaturas de transição vítrea (Tg) e temperatura de fusão dos domínios cristalinos (Tm) das amostras não reticuladas e reticuladas. Nos filmes contendo PVA/quitosana, o abaixamento da Tm com o aumento da proporção de quitosana foi utilizado para avaliar a compatibilidade destas misturas poliméricas. As amostras com massa em torno de 10 mg foram submetidas a uma atmosfera de N_2. A seguinte programação de temperatura foi utilizada: (1) 1 minuto a -20°C; (2) aquecimento para 150°C a uma taxa

de aquecimento de 10ºC.min^{-1}; (3) resfriamento brusco para -20°C; (4) 15 minutos a -20°C; (5) aquecimento para 250°C a uma taxa de 10°C.min^{-1}. Esta programação foi determinada após testes preliminares. Os cálculos da Tg e da Tm foram feitos com o auxílio do programa computacional Pyris.

3.1.7 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A perda de massa das amostras não reticuladas e reticuladas com a temperatura foi acompanhada com um analisador termogravimétrico TGA PYRIS 1 (Perkin Elmer). As amostras com massa em torno de 10mg foram mantidas inicialmente a 50°C por 1 minuto e depois aquecidas até 700°C a uma taxa de 10°C.min^{-1}. A influência da proporção dos polímeros na mistura foi também avaliada.

3.1.8 - Ensaios de pervaporação

Os ensaios foram realizados em uma unidade de pervaporação montada no laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM). O fluxograma e foto da unidade são mostrados na Figura 3.4 e Figura 3.5 respectivamente.

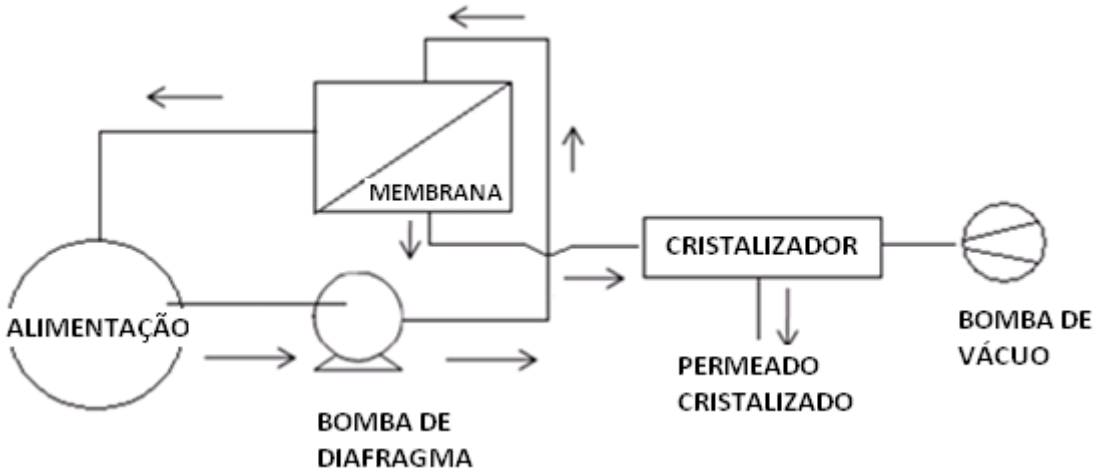


Figura 3.4: Fluxograma da unidade de pervaporação.

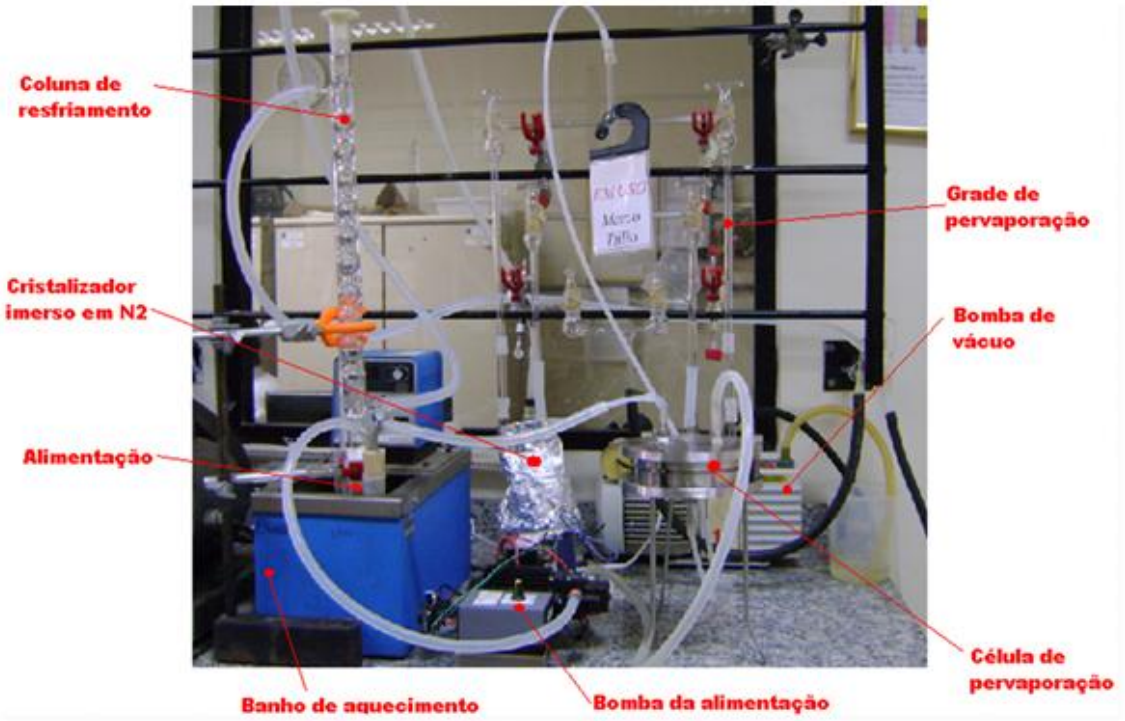


Figura 3.5: Foto da unidade de pervaporação instalada no laboratório PAM.

A solução de alimentação, contendo diferentes proporções de etanol e água (80 e 95% m/m de etanol), era circulada em um módulo plano de aço inoxidável com área efetiva de permeação igual a 63,6cm^2, contendo as membranas de quitosana ou PVA/quitosana. A parcela da solução que não era permeada pela membrana retornava à alimentação, sendo esta submetida a duas temperaturas: ambiente (23 a 27°C) e 60°C, a última destas, mantida com auxílio de um banho de aquecimento Polystat (Cole-Parmer). A bomba de vácuo (Edwards) responsável por promover a diferença de pressão de vapor entre a alimentação e permeado, estava conectada a uma grade de vidro cuja função era coletar o vapor de permeado através de cristalizadores imersos em nitrogênio líquido (-196°C). A pressão da bomba de vácuo no lado do permeado ficou em torno de 0,6 mbar. Esta pressão foi medida por meio de sensor Pirani (APG 100, Edwards). Antes da coleta de permeado, o sistema de pervaporação funcionava por pelo menos 1 hora para atingir o estado estacionário. Os ensaios de pervaporação foram realizados pelo menos duas vezes para cada ponto.

A análise da composição do permeado foi feita através de um cromatógrafo CLARUS 500 (Perkin Elmer) equipado com uma coluna CP-SIL-5 CB (Chrompack). Utilizou-se o Detector por Ionização de Chama (FID). A injeção das amostras era feita por intermédio de uma seringa de volume igual a 10µl. O fator de separação do processo de pervaporação (α) era então calculado através da Equação 3-2:

$$\alpha_{água} = \frac{Y_{água}/Y_{\text{etanol}}}{X_{água}/X_{\text{etanol}}}$$ Equação 3-2

Em que X,Y são as frações da alimentação e permeado.

Além do fator de separação ou seletividade, o processo de pervaporação foi caracterizado por medidas de fluxo normalizado e permeabilidade dos componentes presentes no permeado:

$$J_{10} = \frac{m}{A.t}\left(\frac{\delta}{10}\right)$$ Equação 3-3

Em que:

J_{10} = fluxo de permeado normalizado para membrana de 10 µm (g/h.m^2), m = massa de permeado (g), A = área da membrana (m^2), t = tempo de operação (h) e δ = espessura média da membrana (µm).

$$P_i = \frac{l * J_i}{p_{io} - p_{il}}$$ Equação 3-4

P_i = permeabilidade da fase vapor do componente "i" $\left(barrer = \frac{10^{-10}\, cm^3(CNTP) * cm}{cm^2 * s * cmHg}\right)$,

l = espessura da membrana (cm), p_{io} = pressão de vapor do componente "i" na alimentação (cmHg) e p_{il} = pressão de vapor do componente "i" no permeado (cmHg).

As pressões de vapor dos componentes da alimentação podem ser calculadas a partir da fração molar, pressão de saturação e coeficiente de atividade dos componentes. Foi utilizado o método UNIFAC de contribuições de grupo, implementado nas linguagens de programação C/C++, para o cálculo dos coeficientes de atividade (FERNANDES e OURIQUE, 2005).

Detalhes do cálculo da permeabilidade para o processo de pervaporação são mostrados no Anexo A: Utilização do coeficiente de permeabilidade para avaliação de membranas no processo de pervaporação.

3.2 - Preparo das fibras ocas porosas

As fibras ocas compostas tiveram os seus suportes preparados de acordo com a metodologia apresentada por RAMOS, 2008 e ROSSI e BORGES, 2009 baseada na inversão de fases de soluções poliméricas em fiação úmida com extrusora. O polímero base utilizado foi a poli(éter imida) (PEI) (ULTEM 1010, GE) com massa molar média de 47.000 Da (VARLEY *et al,* 2008). Poli(vinil pirrolidona) (PVP) com massa molar média de 360.000 Da (Sigma-Aldrich) e N-metil-2-pirrolidona (NMP) (Vetec Química Fina Ltda) foram utilizados como aditivo e solvente, respectivamente. A Figura 3.6, Figura 3.7 e Figura 3.8 mostram as estruturas do PEI, PVP e NMP, respectivamente. A PEI possui alta resistência à temperatura e o aditivo hidrofílico PVP, solúvel em diversos solventes inorgânicos e orgânicos, favorece a formação de poros interconectados e redução de macroporos em subcamadas. Isto possibilita uma maior resistência mecânica e menor resistência ao fluxo de permeado (RAMOS, 2008).

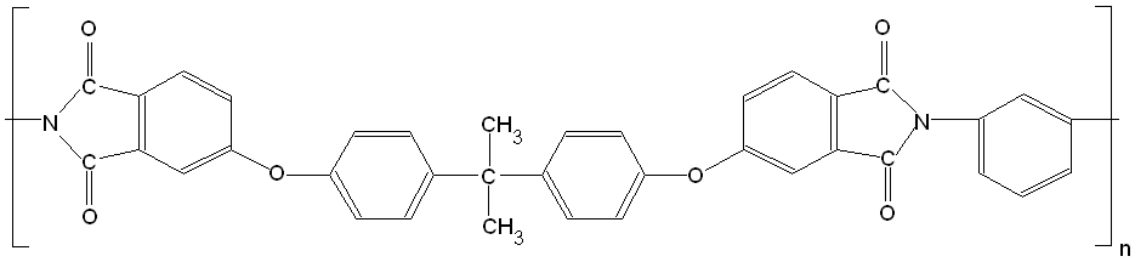


Figura 3.6: Fórmula estrutural da poli(éterimida) (PEI).

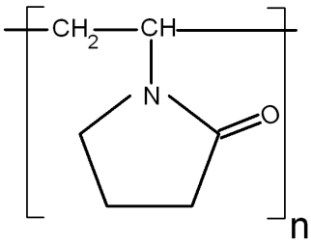


Figura 3.7: Fórmula estrutural da poli(vinil pirrolidona) (PVP).

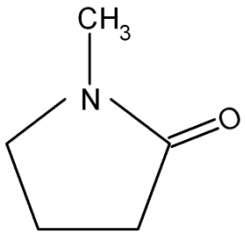


Figura 3.8: Fórmula estrutural do N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Antes do preparo da solução polimérica, os polímeros PEI e PVP foram mantidos em estufa a 60ºC por no mínimo 24 horas. A solução polimérica contendo PEI 14% m/m, PVP 7% m/m e NMP 79% m/m foi colocada sob agitação mecânica a 60ºC até a completa solubilização dos polímeros PEI e PVP. Em seguida a solução foi transferida para um tanque de aço fechado, ficando em repouso por 24 horas para a eliminação de bolhas.

A solução do líquido interno com composição NMP/água/PVP=65,1/27,9/7 %m/m foi preparada a temperatura ambiente com auxílio de agitação mecânica.

O preparo das fibras ocas foi feito por intermédio de uma extrusora (Figura 3.9) e equipamento de fiação (Figura 3.10). O bombeamento da solução polimérica em direção a extrusora é feito através da pressurização do tanque de alimentação com N_2. O líquido interno é colocado em uma proveta e bombeado através de uma bomba de engrenagem (Calder) em direção a extrusora. A distância da extrusora ao banho de precipitação (DEB) percorrida pela solução polimérica e o líquido interno foi de 10 cm. A DEB influencia a morfologia das membranas através do tempo de exposição do filme polimérico com o ar ambiente (RAMOS, 2008). O banho de precipitação consistia de água filtrada aquecida a uma temperatura de 51ºC.

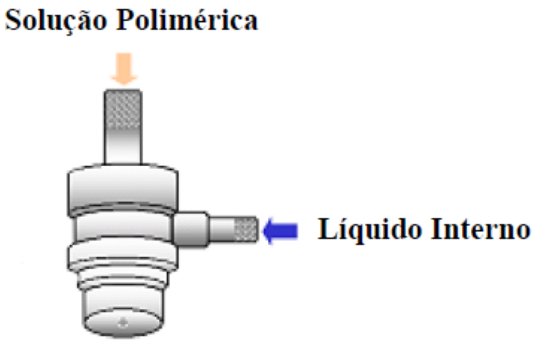


Figura 3.9: Representação esquemática da extrusora. Adaptado de CARVALHO, 2005.

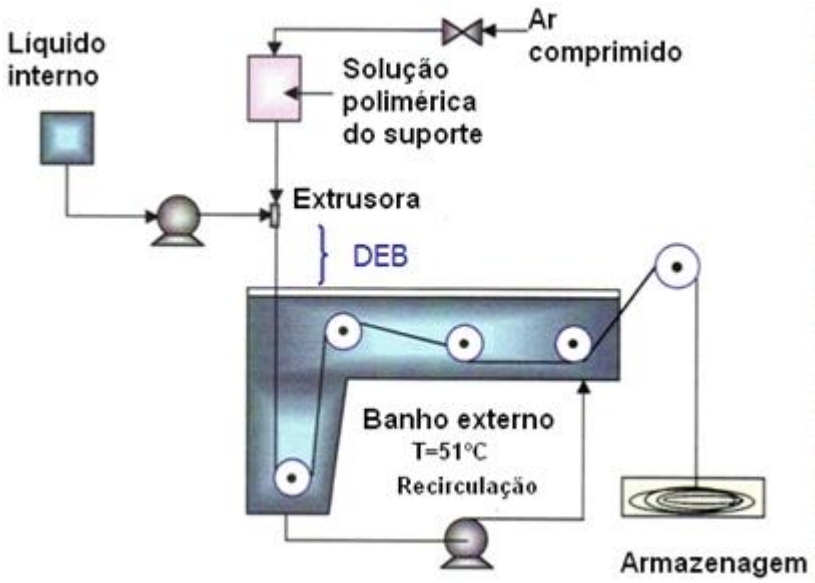


Figura 3.10: Representação esquemática do equipamento de fiação. Adaptado de CARVALHO, 2005.

A velocidade de fiação foi controlada por intermédio de um motor acoplado a roldanas de nylon e mantida em torno de 11m/minuto. As fibras recém-preparadas eram tensionadas nestas roldanas. Para a eliminação do solvente e aditivo residual, as fibras foram imersas em um banho de água microfiltrada a 60 ºC por 24 horas. A impregnação de poros foi a técnica de secagem utilizada e consistiu de banhos sucessivos de etanol 95% P.A. (Vetec Química Fina Ltda) e hexano P.A. (mistura de isômeros) (Vetec Química Fina Ltda) por 2 horas cada. As fibras foram secadas no ar ambiente por no mínimo 24 horas antes de serem utilizadas.

3.3 - Preparo das fibras compostas

Antes do seu recobrimento, as fibras foram dispostas paralelamente e coladas em módulos de permeação feitos a partir de tubos e conexões de CPVC (policloreto de vinila clorado), (Aquatherm®, Tigre). Os módulos possuíam diâmetro externo de 22 mm e comprimento aproximado de 20 cm. Resina epóxi (Araldite® 24h) foi usada para preencher as duas extremidades dos módulos. Em seguida, os módulos foram colocados em estufa a 60 ºC por cerca de 25 minutos para acelerar a cura da resina. Após a retirada da estufa, as extremidades dos módulos foram cortadas com estilete obtendo-se a seção transversal mostrada na Figura 3.11. Uma foto do módulo pronto é mostrada na Figura 3.12. Foram confeccionados também módulos em acrílico utilizando fibras retiradas dos módulos feitos de CPVC. Estes módulos possuíam diâmetro de 12 mm e comprimento aproximado de 10 cm. A Figura 3.13 mostra um dos módulos em acrílico em operação.

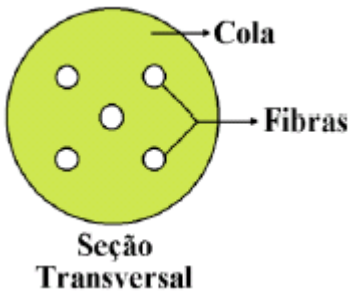


Figura 3.11: Seção transversal das extremidades do módulo de permeação. Adaptado de CARVALHO, 2005.

Figura 3.12**:** Módulo de pervaporação em CPVC.

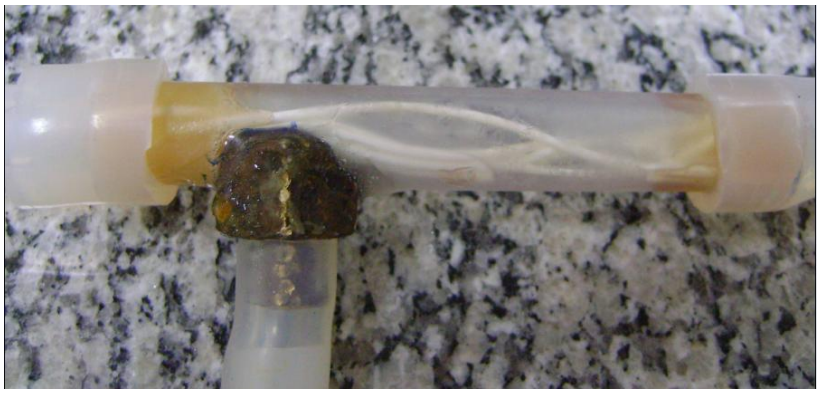


Figura 3.13: Módulo de pervaporação em acrílico.

Para o recobrimento, utilizou-se uma solução aquosa de PVA 99% hidrolisado, com massa molar média entre 85.000 e 124.000 Da (Sigma-Aldrich), na concentração de 3% m/m. A concentração utilizada baseou-se nos trabalhos de RAMOS, 2008, TSAI *et al.*, 2008 e HYDER *et al.,* 2008*.* O ácido maléico (Spectrum) foi utilizado como agente reticulante e na mesma proporção das membranas densas. Com exceção da concentração de PVA utilizada, o procedimento de preparo da solução e a adição do ácido maléico são similares ao apresentado para os filmes de PVA. Após o preparo, as soluções poliméricas foram filtradas com o auxílio de uma tela de aço inoxidável.

O recobrimento das fibras foi feito internamente, escoando a solução polimérica de PVA por gravidade e através do módulo de permeação. O recobrimento interno permite que um maior número de fibras sejam recobertas em um intervalo de tempo relativamente curto, ao contrário do recobrimento externo, o qual exige que cada fibra seja recoberta individualmente. A Figura 3.14 ilustra a etapa de recobrimento. Após o recobrimento, os módulos eram secos com auxílio de uma linha de ar pressurizado por cerca de 15 horas e colocados em estufa por 1 hora para promover a reticulação do PVA. Como o CPVC não resistiu à temperatura de 150 ºC, ideal para a reticulação do PVA, temperaturas mais baixas foram usadas: 75 e 100 ºC no primeiro módulo.

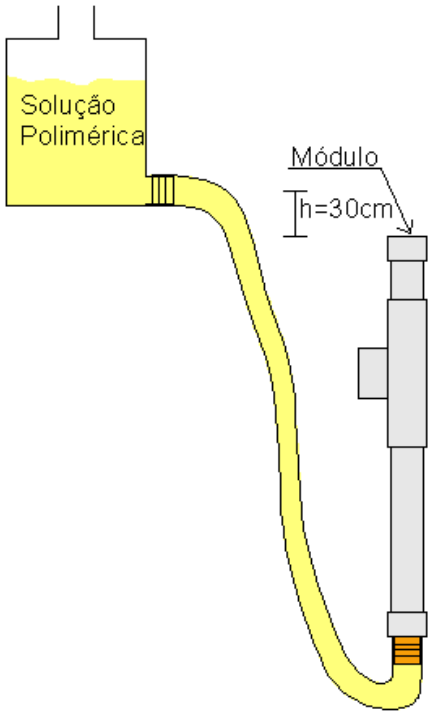


Figura 3.14: Recobrimento das fibras através do escoamento da solução polimérica pelo módulo de permeação.

3.4 - Caracterização das fibras compostas com pele de PVA

A metodologia empregada para caracterização das fibras compostas é detalhada nos itens seguintes.

3.4.1 - Testes de solubilidade das fibras porosas e compostas em N-metil-2-pirrolidona (NMP)

Amostras de fibras porosas e compostas foram imersas em béqueres contendo solvente NMP para verificar a formação de pele, pois o suporte constituído de PEI é solúvel nesse solvente enquanto que a pele de PVA não. Foram tiradas fotos no instante inicial e após uma hora de imersão.

3.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Quanta 200 (FEI Company) foi utilizado para analisar a morfologia das membranas antes e após os recobrimentos. O detector utilizado foi o ETD, corrente na faixa de 90 – 100 µA com vácuo.

Fotomicrografias das seções transversais, superfícies internas e externas foram analisadas.

As amostras das seções transversais foram fraturadas em nitrogênio líquido evitando sua deformação. Todas as amostras foram coladas em um suporte que posteriormente foi recoberto com uma fina camada de ouro (≈ 300 Å) em metalizador "sputtering" (Jeol, JFC 1500).

3.4.3 - Permeação de gases

Os suportes porosos e as membranas compostas foram caracterizados em um sistema de permeação de gases puros (CO_2 e N_2). A alimentação dos gases se dava através de uma das extremidades dos módulos, enquanto que a medição da vazão através de um bolhômetro era feita através de outra extremidade. Foram avaliadas a permeabilidade e a seletividade das fibras. Para o cálculo da permeabilidade das fibras a seguinte equação foi utilizada:

$$\frac{P}{l} = \frac{Vgás}{A * t * Pgás} \qquad \text{Equação 3-5}$$

Em que $\frac{P}{l}$ é a permeabilidade das membranas ($cm^3/cm^2*s*cmHg$), $Vgás$ é o volume de gás permeado (cm^3), t é o tempo da permeação (s), $Pgás$ é a pressão de gás aplicada no módulo (cmHg) e A é a área de permeação dada pela fórmula:

$$A = n\pi DL \qquad \text{Equação 3-6}$$

Sendo que n é o número de fibras, D é o diâmetro interno das fibras (cm) e L é o comprimento do módulo (cm).

Um representação esquemática do sistema de permeação de gases é mostrado na Figura 3.15.

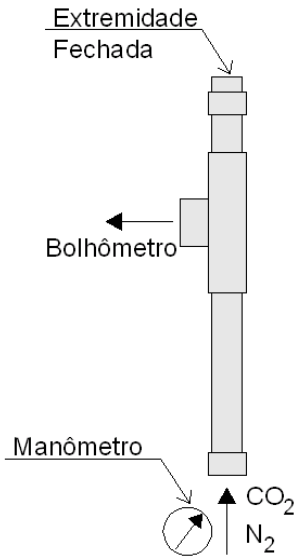


Figura 3.15: Representação esquemática do sistema de permeação de gases.

3.4.4 - Ensaios de pervaporação

Os ensaios de pervaporação foram realizados de forma análoga a mostrada no Item 3.1.8 - Ensaios de pervaporação para as membranas planas. A única diferença foi a substituição da célula plana pelo módulo de CPVC contendo as membranas compostas.

Para avaliar o ataque das colas dos módulos sob soluções contendo etanol, três diferentes colas foram testadas quanto as suas propriedades de adesão e de dissolução em módulos de acrílico imersos em uma solução aquosa contendo 95% m/m de etanol. As colas eram baseadas em resina epóxi (Araldite® 24h), poliuretano (resina GM 958) e PVAc (cola quente em bastão). Após um período de 24 horas foram tiradas fotos dos módulos com as colas.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das membranas isotrópicas densas e das fibras ocas compostas incluindo os resultados dos ensaios de pervaporação.

4.1 - Caracterização das membranas densas isotrópicas

Nesta seção estão os resultados dos ensaios de determinação do grau de inchamento, FTIR, DSC, TGA e pervaporação das membranas densas isotrópicas. Como dito anteriormente, o grau de inchamento foi utilizado para avaliar a eficiência da reticulação e a sorção das membranas com diferentes composições de etanol e água. As análises de FTIR permitiram caracterizar quimicamente a superfície das membranas e também verificar a eficiência da reticulação. As temperaturas de transição vítrea e de fusão dos domínios cristalinos assim como a compatibilidade da mistura polimérica de PVA/quitosana foram determinadas por meio dos ensaios de DSC. As degradações térmicas das membranas foram determinadas com os ensaios de TGA. Os resultados dos ensaios de pervaporação foram utilizados para comparar o desempenho das diferentes membranas na pervaporação através do fluxo de permeado e seletividade.

4.1.1 - Grau de inchamento

Os filmes que continham os polímeros não reticulados (PVA100%NR, CS100%NR e GG100%NR) apresentaram inchamento infinito (dissolução do filme) na presença de água pura. O grau de inchamento foi determinado para todas as membranas utilizadas nos ensaios de pervaporação. Apesar de não ter sido utilizado nos ensaios de pervaporação, o filme CS100%T150t30 também foi analisado para avaliar o efeito do tempo de reticulação.

A variação do grau de inchamento em função da composição de etanol é mostrado na Figura 4.1 para os filmes reticulados de PVA, quitosana, quitosana/PVA e goma guar/PVA.

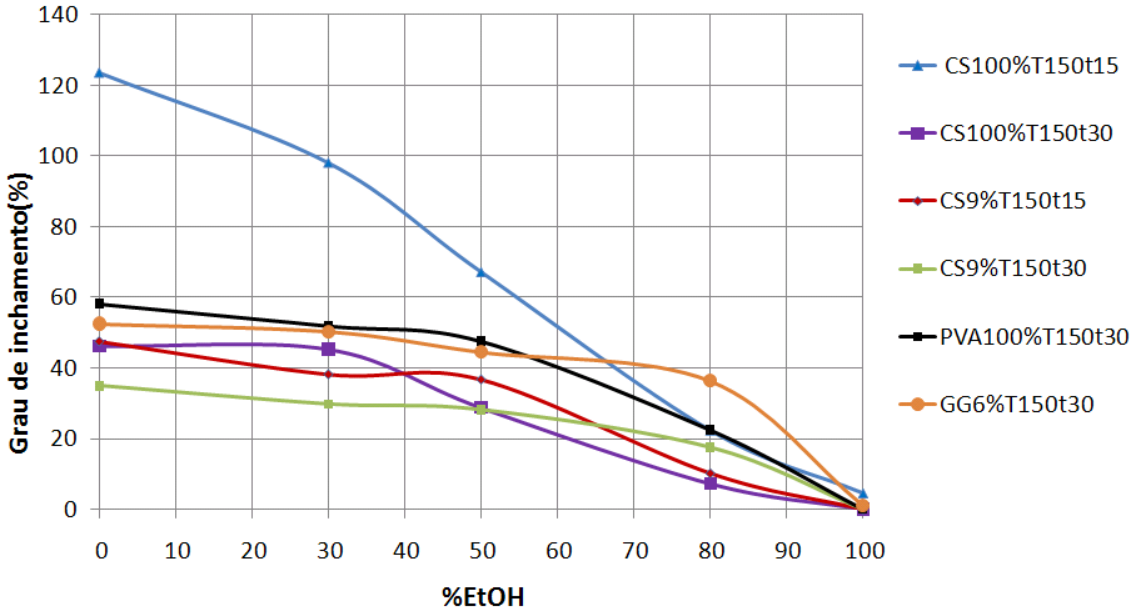


Figura 4.1: Grau de inchamento para filmes de PVA, quitosana, quitosana/PVA e goma guar/PVA. T = 25 ºC.

A redução da sorção dos filmes reticulados em água pura em relação aos filmes não reticulados é um indicativo de que a reticulação foi efetiva, podendo ser explicada pela diminuição do volume livre entre os segmentos da cadeia polimérica (ISIKLAN e SANLI, 2005). A diminuição do inchamento com o aumento da concentração de etanol evidencia o caráter hidrofílico dos polímeros utilizados. Quanto maior a quantidade de água, maior será a quantidade de solução absorvida e, conseqüentemente, o grau de inchamento. A diminuição do grau de inchamento com o aumento do tempo de reticulação para os pares de filmes (CS100%T50t15; CS100%T150t30) e (CS9%T150t15; CS9%T150t30) indica que a densidade de reticulação é favorecida com o aumento do tempo de reticulação.

4.1.2 - Análise por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros dos filmes de PVA não reticulado e reticulado são apresentados na Figura 4.2. A Tabela 4-1 mostra os principais grupos funcionais encontrados nos espectros e os seus respectivos comprimentos de onda.

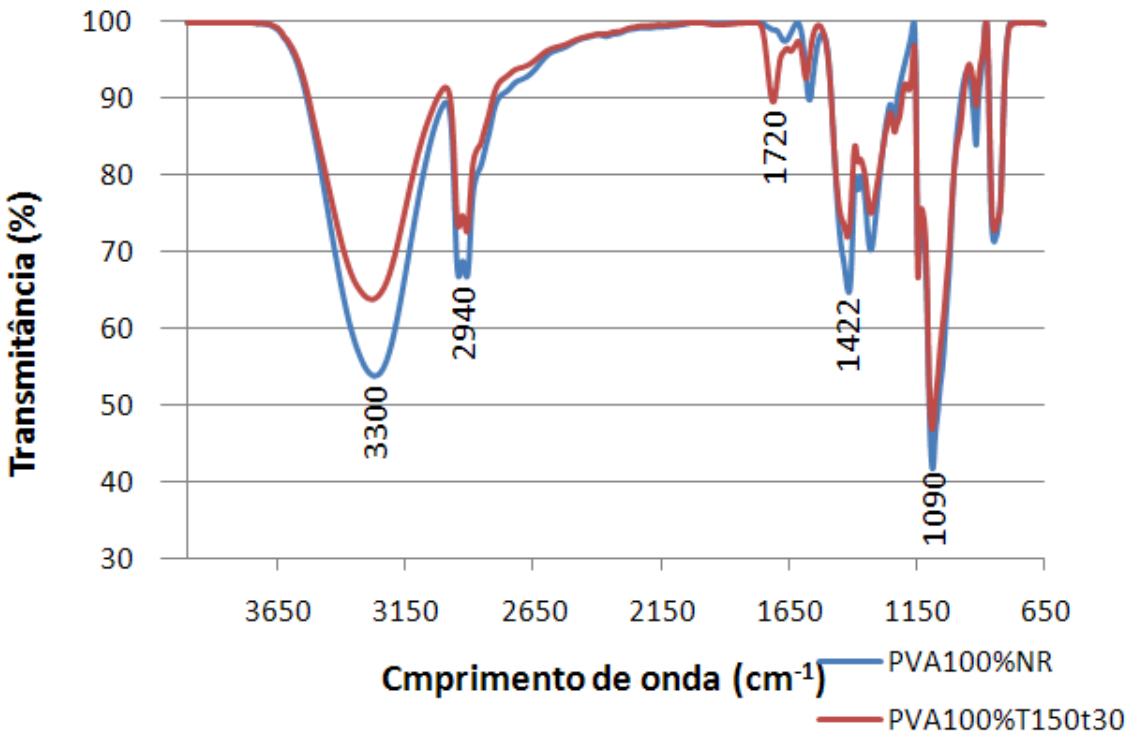


Figura 4.2: Espectros de infravermelho dos filmes de PVA não reticulado e reticulado.

Tabela 4-1: Grupos funcionais dos filmes de PVA e números de onda.

Grupo funcional	Comprimento de onda (cm^{-1})	Referência
O-H proveniente de ligações de hidrogênio intra e intermolecular	3550-3200	SILVERSTEIN *et al.*, 2005
C-H de grupos alquila	2840-3000	MANSUR *et al.*, 2008
(-CO-O-) do grupo éster	1725-1720	RAMOS, 2008 e ISIKLAN e SANLI, 2005
CH_2	1461–1417	MANSUR *et al.*, 2008
Estiramento da ligação C-O (deformação axial)	1260–1000	XIAO *et al.*, 2006

A diminuição da banda relativa à hidroxila no filme reticulado é explicada pelo seu consumo durante a reação do PVA com o ácido maléico (Figura 4.3). Apesar da formação de água na reação de esterificação, a quantidade de grupos hidroxilas é menor no lado dos produtos. Além disto, parte da água formada durante a reação é consumida durante o tratamento térmico (T=150 °C). O consumo das hidroxilas também foi quantificado pela razão das bandas 3315 cm^{-1} e 2940cm^{-1} (XIAO *et al.,* 2006 e FIGUEIREDO, 2008) considerando que a absorbância deste último comprimento de onda, relativa aos grupos metilênicos, tenha permanecido praticamente constante (Tabela 4-2).

Tabela 4-2: Razão das absorbâncias das bandas dos grupos hidroxila (3315cm^{-1}) e dos grupos metilênicos (2940cm^{-1})

Filme	Razão (3315cm^{-1}/2940cm^{-1})
PVA100%NR	1,45
PVA100%T150t30	1,40

A variação na razão entre as bandas dos grupos hidroxila e metilênicos foi moderada, entretanto, o aparecimento da banda relativa ao éster em torno de 1720 cm^{-1} pode ser relacionada à formação deste grupo funcional na reação de reticulação (Figura 4.3).

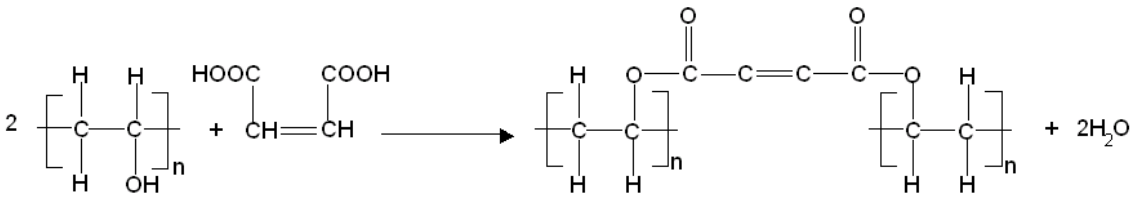


Figura 4.3: Reação de reticulação entre o PVA e ácido maléico.

Os espectros dos filmes contendo apenas quitosana em sua composição são apresentados na Figura 4.4. Os filmes sem ácido maléico, mas tratados termicamente CS100%NRT150t15 e CS100%NRT150t30 foram incluídos para avaliar o efeito da adição do agente reticulante. Os principais grupos funcionais encontrados nos filmes de quitosana estão listados na Tabela 4-3. As absorbâncias relativas são apresentadas na Tabela 4-4 e foram calculadas considerando a carbonila do grupo amida (1655 cm^{-1}) e os grupos NH_3^+ (1650-1580 cm^{-1}), com a banda em torno de 2940 cm^{-1} dos grupos metilênicos. Utilizaram-se os valores próximos a estes comprimentos de onda, pois bandas foram deslocadas.

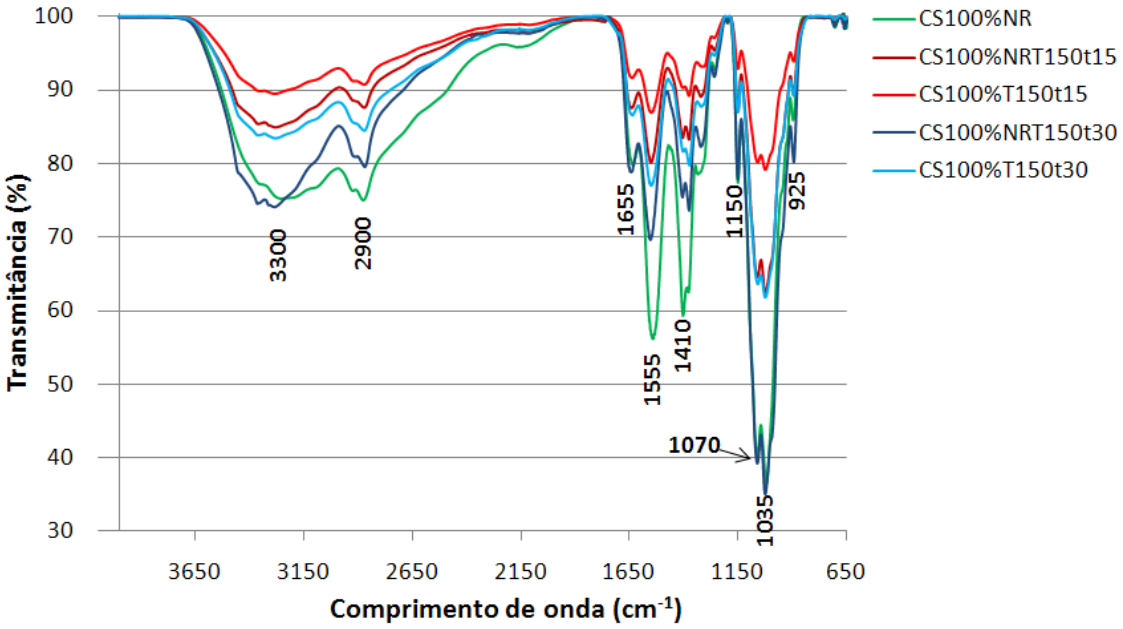


Figura 4.4: Espectros de infravermelho dos filmes contendo apenas quitosana.

Tabela 4-3: Grupos funcionais dos filmes de quitosana e números de onda.

Grupo funcional	**Comprimento de onda (cm^{-1})**	**Referência**
O-H proveniente de ligações de hidrogênio intra e intermolecular	3550-3200	SILVERSTEIN *et al.*, 2005
Estiramento do N-H de aminas e amidas	3520-3180	SILVERSTEIN *et al.*, 2005
C-H de grupos alquila	2840-3000	MANSUR *et al.*, 2009
C=O do grupo amida	1655	ZHANG *et al.*, 2007
N-H de aminas (deformação angular)	1650-1580	SILVERSTEIN *et al.*, 2005
NH_3^+ (deformação angular)	1550-1504	SILVERSTEIN *et al.*, 2005
O-H do ácido carboxílico (deformação angular)	1440-1395	MANSUR *et al.*, 2009 SILVERSTEIN *et al.*, 2005
Estrutura sacarídea	1156–893	WANG *et al.*, 2004 e MANSUR *et al.*, 2009

Tabela 4-4: Absorbâncias relativas das bandas 1655 (C=O) e 1550 cm^{-1} (NH_3^+) em função da banda dos grupos metilênicos (2940cm^{-1}) para os filmes de quitosana.

Filme	**Razão (1655cm^{-1}/2900cm^{-1})**	**Razão (1550cm^{-1}/2900cm^{-1})**
CS100%NR	0,75	2,00
CS100%NRT150t15	1,00	1,80
CS100%T150t15	0,75	1,50
CS100%NRT150t30	1,11	1,67
CS100%T150t30	1,14	1,57

A superposição de bandas na região entre 3550-3180 cm^{-1} (ligações O-H e N-H) não permite especificar que grupos funcionais presentes na quitosana estão sendo modificados durante o tratamento térmico e reação de reticulação. O deslocamento das bandas nesta região para maiores comprimentos de onda para os filmes que sofreram tratamento térmico indica um aumento do número de ligações de hidrogênio (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). LIM *et al.* (1999) sugerem que durante o aquecimento das amostras de quitosana, ocorre inicialmente uma despolimerização, seguida da reticulação das cadeias poliméricas. Segundo os autores, as amostras tratadas termicamente apresentaram uma cor mais forte do que as que não sofreram nenhum tratamento. O aumento das ligações de hidrogênio pode ser explicado pela formação de dissacarídeos ou monossacarídeos, que possuem uma maior quantidade de hidroxilas, durante a hidrólise e a conseqüente despolimerização da quitosana (Figura 4.5).

Figura 4.5: Esquema da hidrólise de uma ligação glicosídica.

A Figura 4.6 mostra a mudança de cor apresentada pelo filme de quitosana reticulado CS100%T150t30 em comparação com o filme não reticulado CS100%NR.

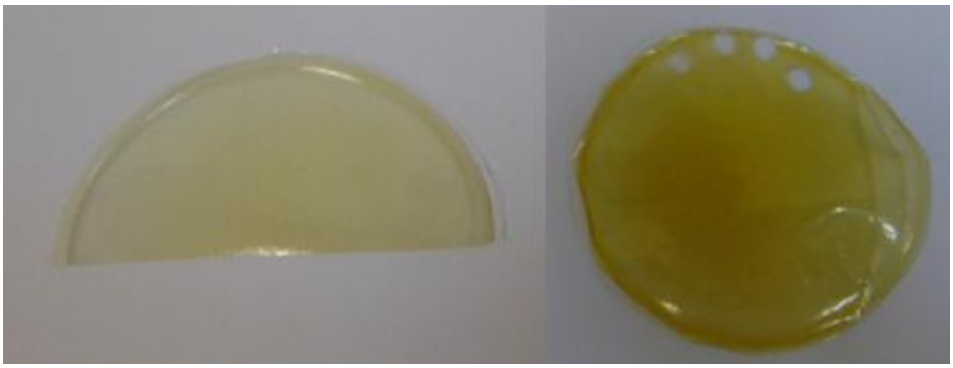


Figura 4.6: Filme não reticulado de quitosana (CS100%NR) à esquerda e reticulado (CS100%T150t30) à direita.

A região de 1655cm^{-1} também apresenta superposição de bandas. O aumento das absorbâncias relativas deste número de onda para a maior parte dos filmes que sofreram tratamento térmico pode ser devido à conversão térmica da quitosana em quitina (TOFFEY *et al.,* 1996), já que esta última possui grupos amida.

A diminuição das absorbâncias relativas da região de 1555cm^{-1} indica o consumo dos grupos NH_3^+ durante as reações de reticulação (WU *et al.,* 1994b). A adição do ácido maléico provocou um consumo mais acentuado dos grupos NH_3^+ em relação aos filmes que sofreram apenas tratamento térmico: de 1,80 (CS100%NRT50t15) para 1,50 (CS100%T150t15) e de 1,67 (CS100%NRT150t30) para 1,57 (CS100%T150t30).

A banda em torno de 1410cm^{-1} indica a presença dos ácidos acético e maléico utilizados no preparo da solução polimérica e reticulação respectivamente. A estrutura sacarídea da quitosana está representada pelos vários picos entre 1156 e 893 cm^{-1} (WANG *et al.,* 2004 e MANSUR *et al.*, 2009).

As membranas contendo quitosana e PVA utilizadas na pervaporação (CS9%T15015 e CS9%T150t30) tiveram os seus espectros comparados ao filme não reticulado (CS9%NR) (Figura 4.7). A Tabela 4-5 identifica os comprimentos de onda destacados na Figura 4.7.

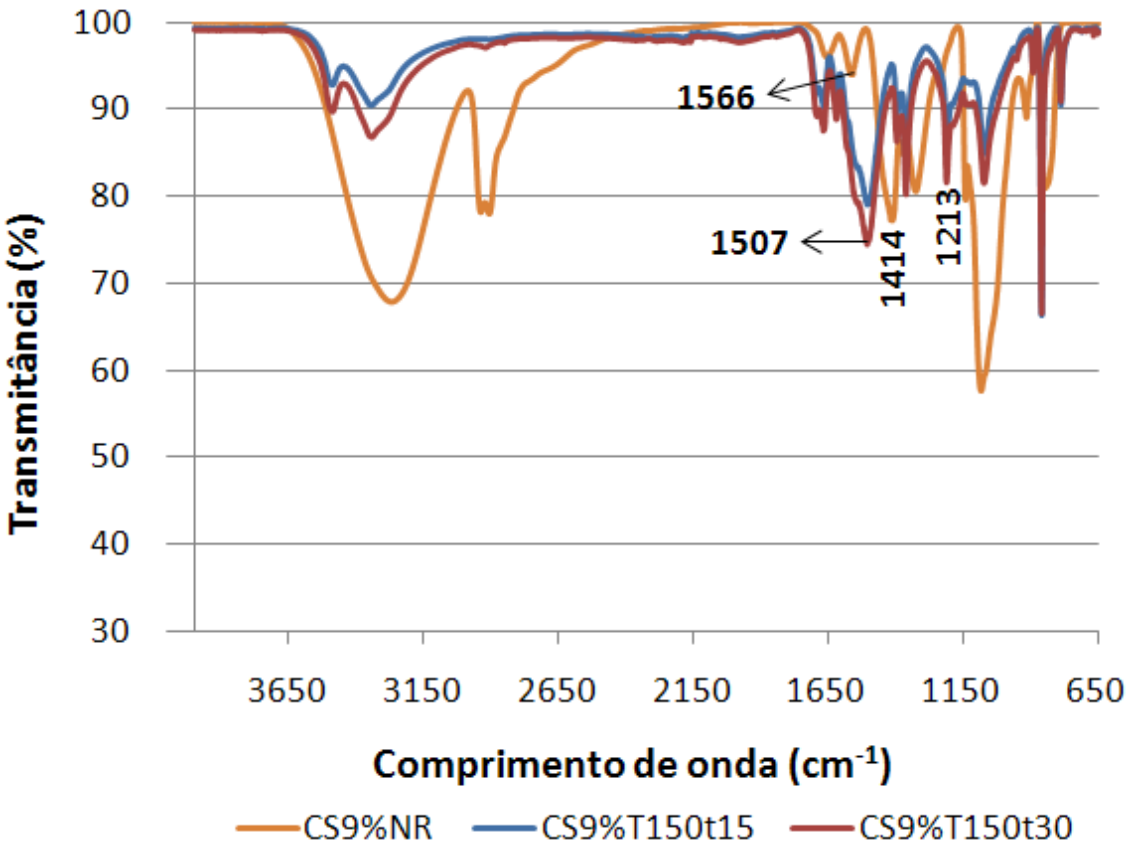


Figura 4.7: Espectros dos filmes de PVA/quitosana: CS9%NR, CS9%T150t15 e CS9%T150t30.

Tabela 4-5: Grupos funcionais dos filmes CS9%NR, CS9%T150t15 e CS9%T150t30.

Grupo funcional	**Comprimento de onda (cm^{-1})**	**Referência**
NH_3^+ (deformação angular)	1625-1500	WANG *et al.*, 2004
NH_2 e NH de amidas (deformação angular)	1650-1515	SILVERSTEIN *et al.*, 2005
O-H do ácido carboxílico (deformação angular)	1440-1395	MANSUR *et al.*, 2009 SILVERSTEIN *et al.*, 2005
C-O do éster (deformação axial)	1300-1000	SILVERSTEIN *et al.*, 2005

Os espectros mostrados na Figura 4.7 mostram poucas diferenças entre os dois filmes reticulados CS9%T150t15 e CS9%T150t30. O desaparecimento da banda em torno de 1566cm^{-1} nos filmes reticulados pode indicar o consumo dos grupos NH_3^+ durante as reações de reticulação (WU *et al.*, 1994b). No entanto, o aparecimento da banda em torno de 1507 cm^{-1}, indica a presença desses mesmos grupos NH_3^+, não

permitindo chegar a uma conclusão sobre a participação destes grupos nas reações de reticulação.

O desaparecimento da banda na região de 1414 cm^{-1} dos filmes reticulados pode ser relacionado ao consumo do ácido acético utilizado no preparo das soluções de quitosana. A banda do éster, que aparece na região de 1213 cm^{-1} nos filmes reticulados, mostra semelhanças entre as reações de reticulação que ocorrem nos filmes de PVA e nos filmes com PVA/quitosana.

A banda dos grupos metilênicos (2900 cm^{-1}) desapareceu nos filmes reticulados inviabilizando o cálculo das absorbâncias relativas. Estudos mais detalhados são necessários para explicar a razão deste comportamento.

Os espectros referentes aos filmes contendo goma guar que sofreram tratamento térmico a 150 °C por 15 e 30 minutos são apresentados na Figura 4.8 e Figura 4.9 respectivamente. Os comprimentos de onda destacados na Figura 4.8 e Figura 4.9 são identificados na Tabela 4-6. As absorbâncias relativas calculadas para os grupos hidroxila e éster estão na Tabela 4-7.

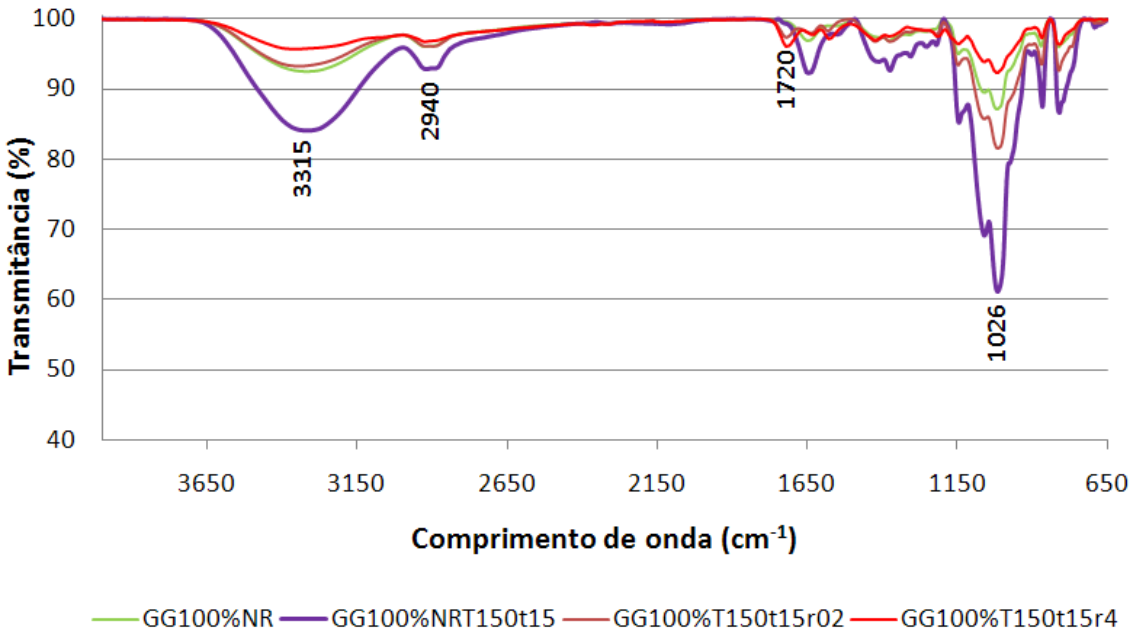


Figura 4.8: Espectros dos filmes de goma guar tratados termicamente a 150 °C por 15 minutos.

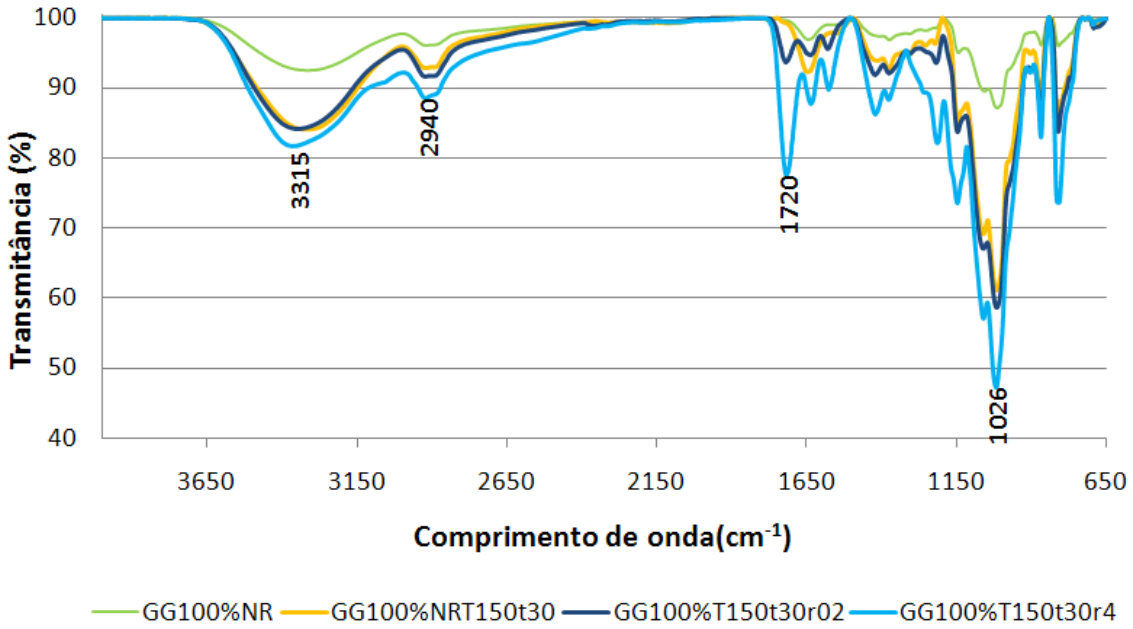


Figura 4.9: Espectros dos filmes de goma guar tratados termicamente a 150 °C por 30 minutos.

Tabela 4-6: Grupos funcionais dos filmes de goma guar e seus respectivos comprimentos de onda.

Grupo funcional	Comprimento de onda (cm^{-1})	Referência
O-H proveniente de ligações de hidrogênio intra e intermolecular	3550-3200	SILVERSTEIN *et al.*, 2005
C-H de grupos alquila	2840-3000	SILVERSTEIN *et al.*, 2005
(-CO-O-) do grupo éster	1725-1720	RAMOS, 2008 e ISIKLAN e SANLI, 2005
Estrutura sacarídea	1156–893	WANG *et al.*, 2004 e MANSUR *et al.*, 2009

Tabela 4-7: Absorbâncias relativas das bandas dos grupos hidroxila (3315 cm^{-1}) e éster (1720 cm^{-1}) em função da banda dos grupos metilênicos (2940cm^{-1}) para os filmes de goma guar.

Filme	**Razão (3315cm^{-1}/2940cm^{-1})**	**Razão (1720cm^{-1}/2900cm^{-1})**
GG100%NR	2,11	2,00
GG100%NRT150t15	2,94	
GG100%T150t15r02	1,91	0,38
GG100%T150t15r4	1,43	0,93
GG100%NRT50t30	2,50	
GG100%T150t30r02	2,11	0,39
GG100%T150t30r4	1,74	1,29

Para os filmes não contendo agente reticulante e tratados termicamente (GG100%NRT150t15 e GG100%NRT150t30) foi observado um aumento das razões de absorbância dos grupos hidroxilas em relação ao filme que não sofreu tratamento térmico e adição de agente reticulante (GG100%NR). Este comportamento pode ser explicado pela despolimerização dos polissacarídeos mediante reações de hidrólise gerando dissacarídeos e monossacarídeos, que possuem um maior número de hidroxilas (Figura 4.5). De acordo com NATTORP *et al.* (1999), a despolimerização de polissacarídeos por hidrólise pode acontecer tanto pela adição de ácidos ou termicamente. Os autores ainda explicam que temperaturas superiores a 150 °C levam a degradações significativas dos polissacarídeos. A diminuição da razão de absorbância da hidroxila ao aumentar o tempo de tratamento térmico para o filme GG100%NRT150t30 pode ser devido a perda de água das amostras. Nos filmes contendo o agente reticulante ácido maléico e tratados termicamente (GG100%T150t15r02, GG100%T150t15r4, GG100%T150t30r02 e GG100%T150t30r4), além das reações de hidrólise e o consumo da água presente nas amostras, houve o consumo das hidroxilas devido às reações de reticulação. Observa-se também que o aumento da razão molar ácido maléico/monômero de goma guar de 0,2 para 4 ocasionou uma diminuição das absorbâncias das hidroxilas, indicando um maior consumo destes grupos nas reações de reticulação.

O aparecimento da banda relativa ao éster em torno de 1720 cm^{-1} nos filmes contendo ácido maléico é devido à formação deste grupo funcional nas reações de reticulação. O aumento da concentração do agente reticulante foi acompanhado de um aumento dos grupos éster indicando um aumento da densidade de reticulação.

A Figura 4.10 apresenta os espectros dos filmes contendo goma guar/PVA e a Tabela 4-8 as absorbâncias relativas das bandas dos grupos hidroxila (3315 cm^{-1}) e éster (1720 cm^{-1}).

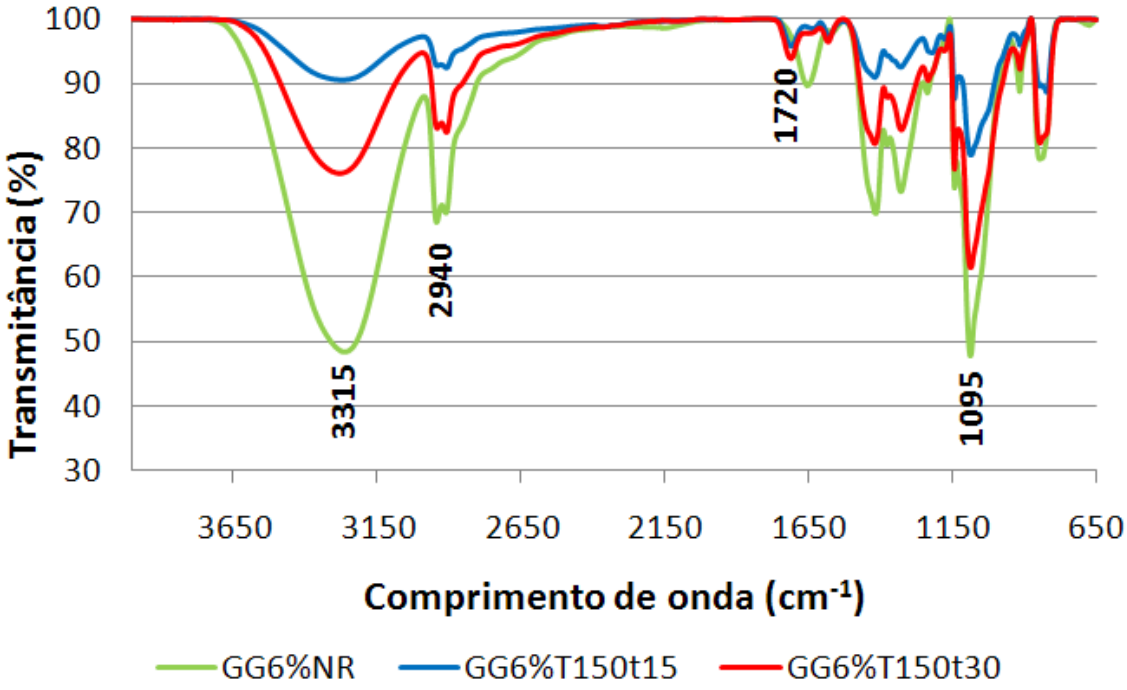


Figura 4.10: Espectros dos filmes de goma guar/PVA.

Tabela 4-8: Absorbâncias relativas das bandas dos grupos hidroxila (3315 cm^{-1}) e éster (1720 cm^{-1}) em função da banda dos grupos metilênicos (2940cm^{-1}) para os filmes de goma guar/PVA.

Filme	**Razão (3315cm^{-1}/2940cm^{-1})**	**Razão (1720cm^{-1}/2900cm^{-1})**
GG6%NR	1,82	
GG6%T150t15	1,28	0,50
GG6%T150t30	1,43	0,32

Observa-se que a absorbância relativa das hidroxilas diminuiu com a reticulação. No entanto, o aumento do tempo de reticulação de 15 para 30 minutos foi acompanhado de um aumento dessa absorbância. Novamente, este aumento pode ser explicado pela ocorrência de reações de hidrólise envolvendo a goma guar.

O aparecimento da banda relativa ao éster nos filmes reticulados é um indicativo da ocorrência de reações de reticulação. Entretanto, não houve aumento da

absorbância dos grupos éster com o aumento do tempo de reticulação como seria esperado.

4.1.3 - Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 4.11 mostra as curvas de DSC para os filmes de PVA.

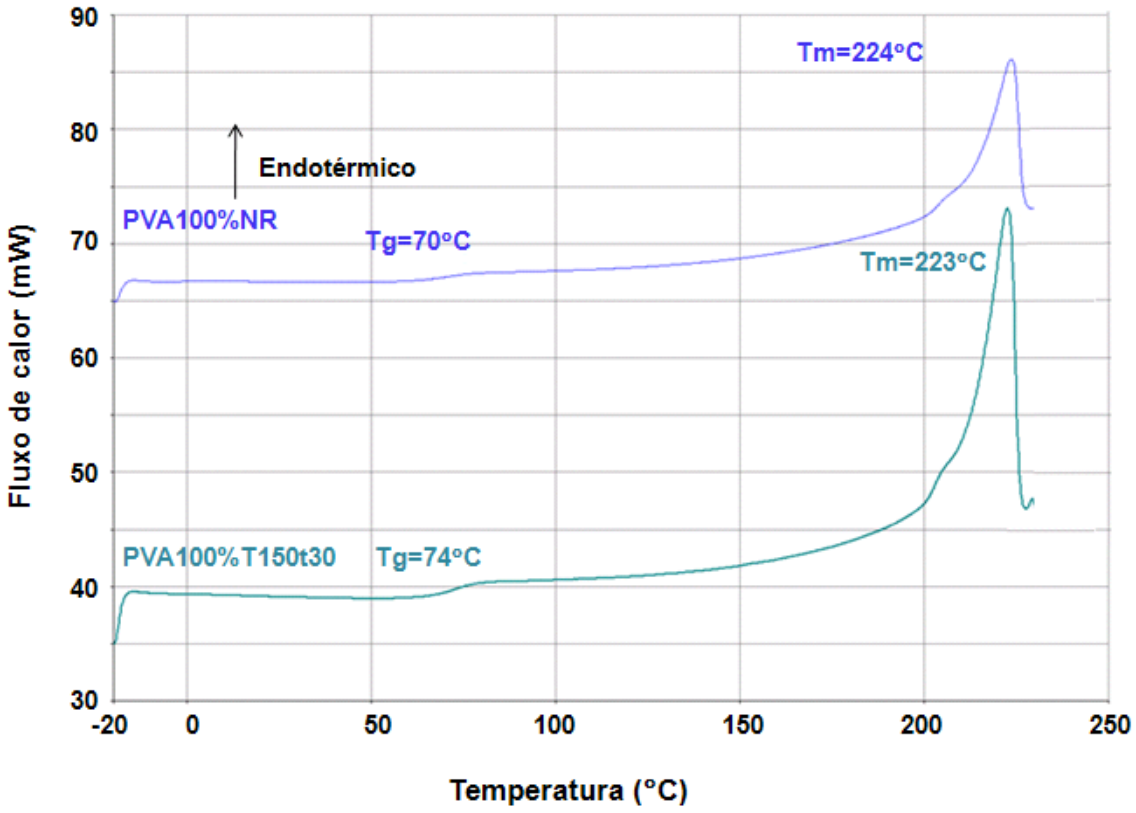


Figura 4.11:Curvas de DSC dos filmes de PVA.

Como pode ser observado na Figura 4.11, não houve diferença significativa entre as temperaturas de fusão dos domínios cristalinos dos dois filmes. O filme reticulado apresentou uma maior temperatura de transição vítrea em relação ao não reticulado conforme esperado. De acordo com KRUMOVA *et al.* (2000), a adição de um agente reticulante diminui a quantidade dos grupos hidroxilas do PVA. Conseqüentemente, há uma diminuição das interações provenientes destes grupos, diminuindo a rigidez do polímero, o que se reflete na diminuição de sua Tg. A

reticulação, no entanto, diminui o espaço entre as cadeias poliméricas, aumentado sua rigidez e, conseqüentemente, sua Tg. A estrutura do agente reticulante e o grau de reticulação determinará uma maior ou menor influência destes dois efeitos antagônicos. Conclui-se então para esse caso que o efeito da diminuição do espaço entre as cadeias poliméricas foi o mais significativo.

As curvas de DSC para os filmes contendo apenas quitosana em sua composição são apresentadas na Figura 4.12.

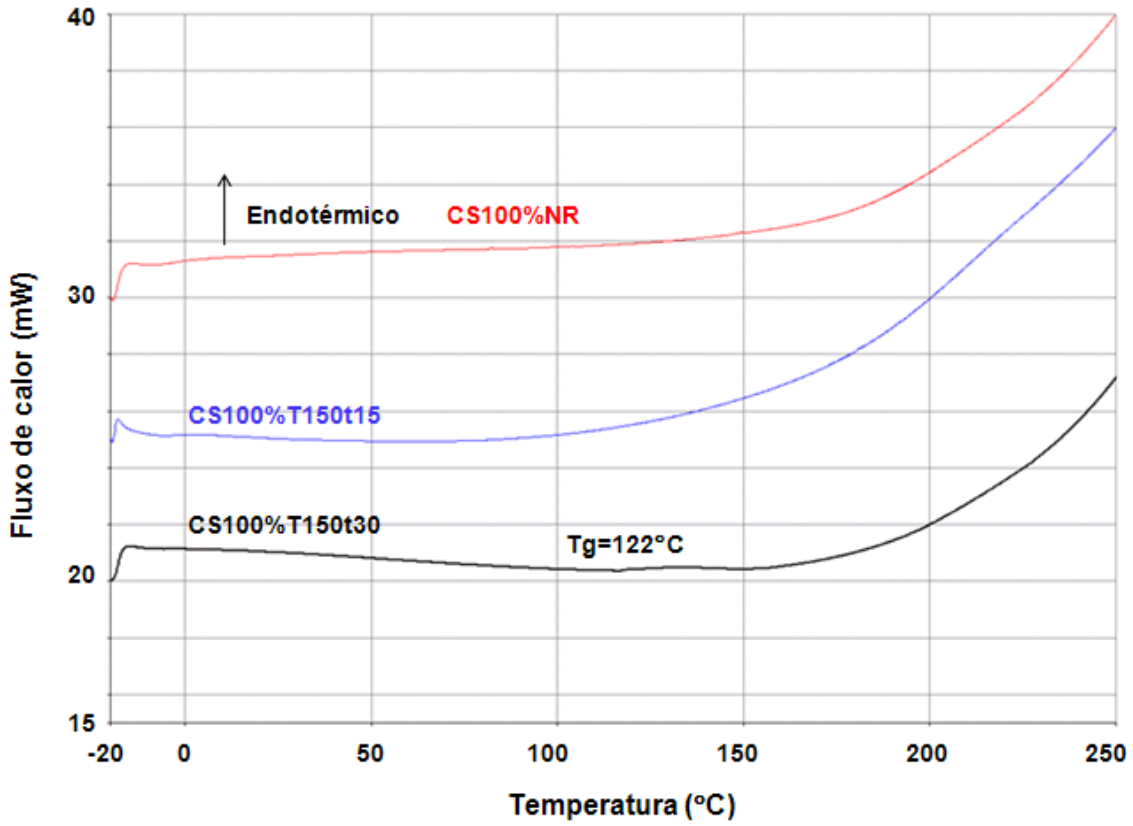


Figura 4.12: Curvas de DSC dos filmes de quitosana.

Não foi possível detectar a Tg e a Tm dos filmes CS100%NR e CS100%T150t15. A Tg encontrada para o filme CS100%T150t30 foi de difícil visualização. A dificuldade em caracterizar uma Tg em amostras de quitosana já foi relatada previamente na literatura por SANTOS *et al.* (2003) e DONG *et al.* (2004). A ausência de Tm nos filmes analisados sugere que a quitosana utilizada neste trabalho é essencialmente amorfa.

A Figura 4.13 mostra as curvas de DSC para os filmes contendo PVA/quitosana.

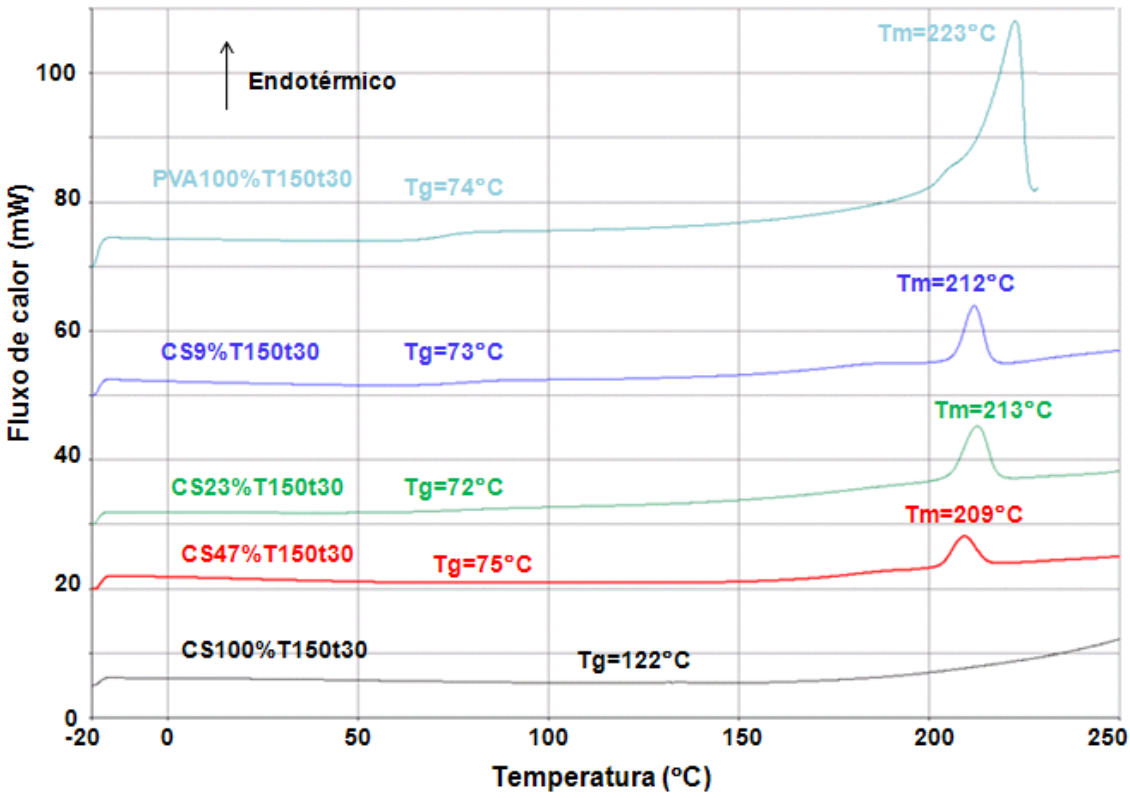


Figura 4.13: Curvas de DSC dos filmes contendo PVA/quitosana.

O principal objetivo da análise das curvas de DSC dos filmes contendo PVA/quitosana foi avaliar a compatibilidade da mistura polimérica destes dois polímeros. A miscibilidade entre dois polímeros pode ser estimada pela análise da variação da Tg em função da composição da mistura polimérica. Normalmente, espera-se que quanto maior for a fração de um determinado polímero em uma mistura, mais próxima a Tg da mistura estará do valor relativo da Tg deste polímero. Verifica-se na Figura 4.13 que a variação da Tg foi tão pequena que não é possível chegar a uma conclusão quanto a miscibilidade do PVA e da quitosana.

Uma alternativa para a avaliação da compatibilidade de misturas poliméricas em sistemas de polímeros cristalinos e amorfos é o abaixamento da Tm (NISHI e WANG, 1975 e MACKNIGHT *et al.*, 1978). A diminuição progressiva da Tm a medida que se aumento a fração do polímero amorfo é um indicativo da compatibilidade da mistura. RAO *et al.* (2007) e SASHINA *et al.* (2006) utilizaram o abaixamento da Tm para avaliar a miscibilidade de misturas de PVA e quitosana.

Neste sentido, a diminuição progressiva da Tm de 223 °C (filme de PVA puro) para 209 °C (filme contendo 47% m/m de quitosana) observada nas curvas da Figura 4.13**,** pode ser interpretada como uma evidência da compatibilidade da mistura

polimérica. Isto significa que os grupos funcionais da quitosana (OH e NH_2) interagem fortemente com os grupos funcionais do PVA (OH) por meio de ligações de hidrogênio.

As curvas de DSC para os filmes de goma guar estão apresentadas na Figura 4.14.

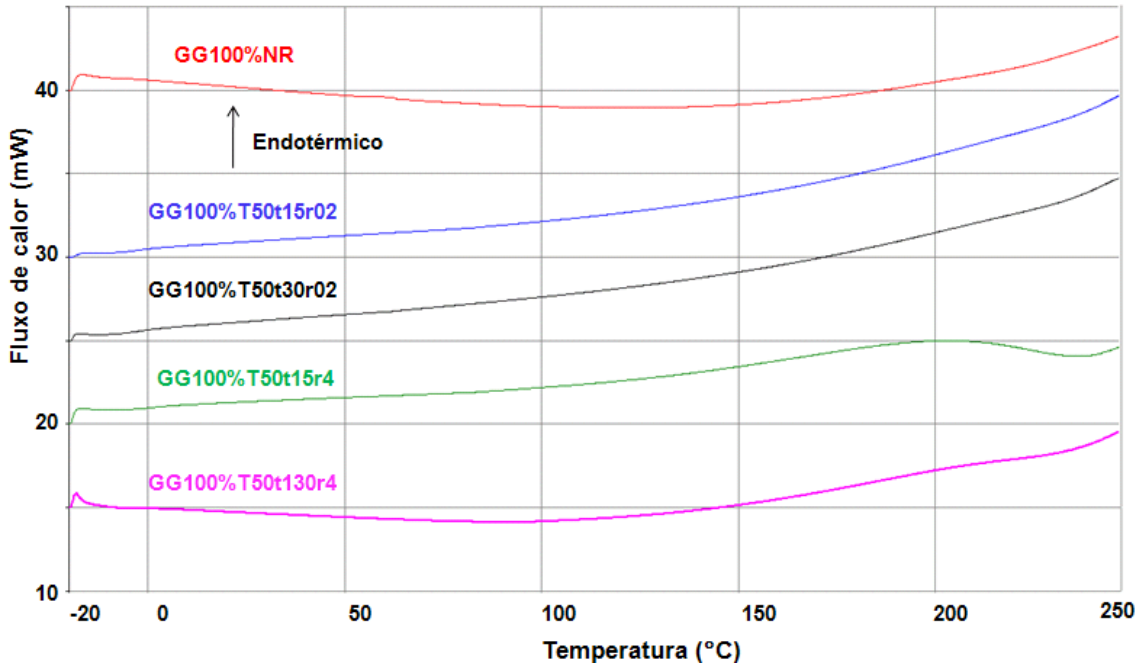


Figura 4.14: Curvas de DSC dos filmes de goma guar.

Similar ao comportamento observado para os filmes de quitosana, como mostra a Figura 4.14, não foi possível determinar a Tg e a Tm de nenhum filme de goma guar.

A Figura 4.15 mostra as curvas de DSC dos filmes de goma guar e PVA.

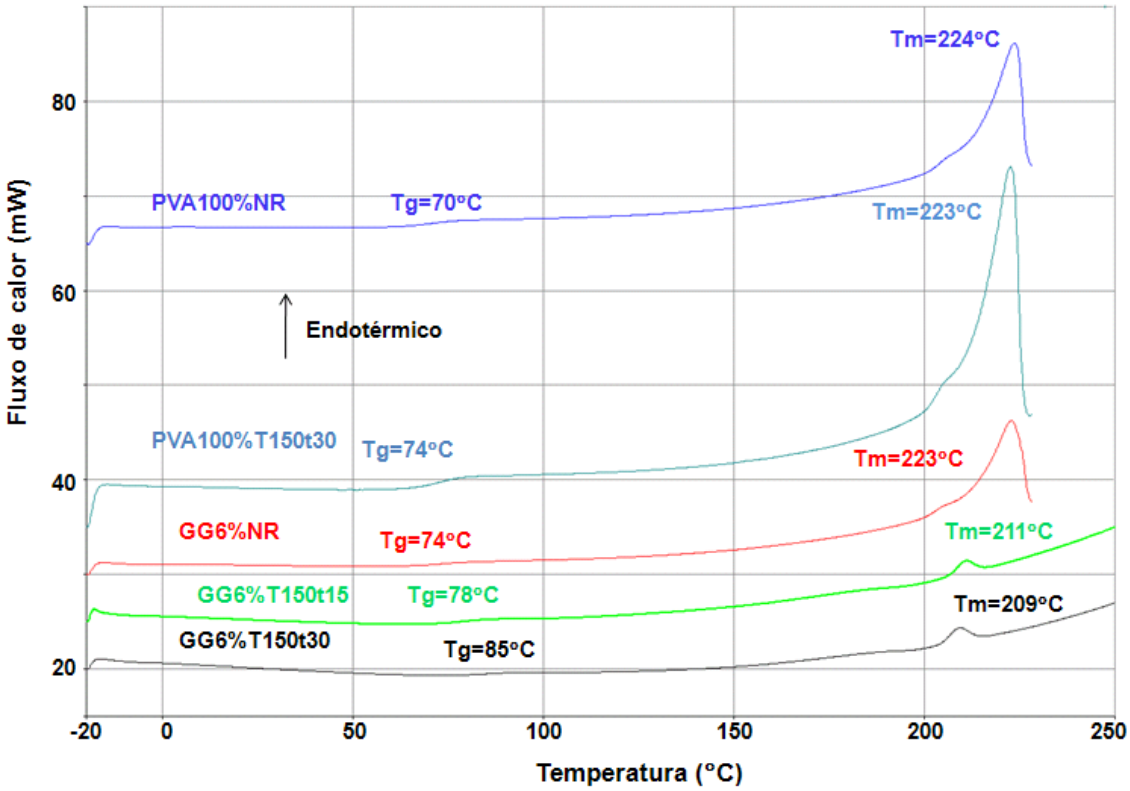


Figura 4.15: Curvas de DSC dos filmes de goma guar/PVA.

Observa-se um aumento da Tg para o filme não reticulado contendo PVA e goma guar (GG6%NR) em relação ao filme não reticulado contendo apenas PVA (PVA100%NR). Este aumento na temperatura de transição vítrea pode ser explicado pela maior quantidade de grupos hidroxilas provenientes da adição de goma guar, aumentando as interações entre estes grupos, fazendo com que a rigidez das cadeias na mistura polimérica seja aumentada. O aumento da rigidez das cadeias na mistura é refletido no aumento da Tg. O progressivo aumento da Tg com o aumento do tempo de reticulação é conseqüência da diminuição da mobilidade segmental tornando também a mistura polimérica mais rígida.

O abaixamento da Tm com a adição da goma guar nas reações de reticulação mostra que a diminuição da cristalinidade do PVA foi bastante acentuada quando comparada com a reticulação do filme só com PVA, no qual não houve variação na Tm.

4.1.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas referentes aos filmes de PVA não reticulado e reticulado são apresentadas na Figura 4.16.

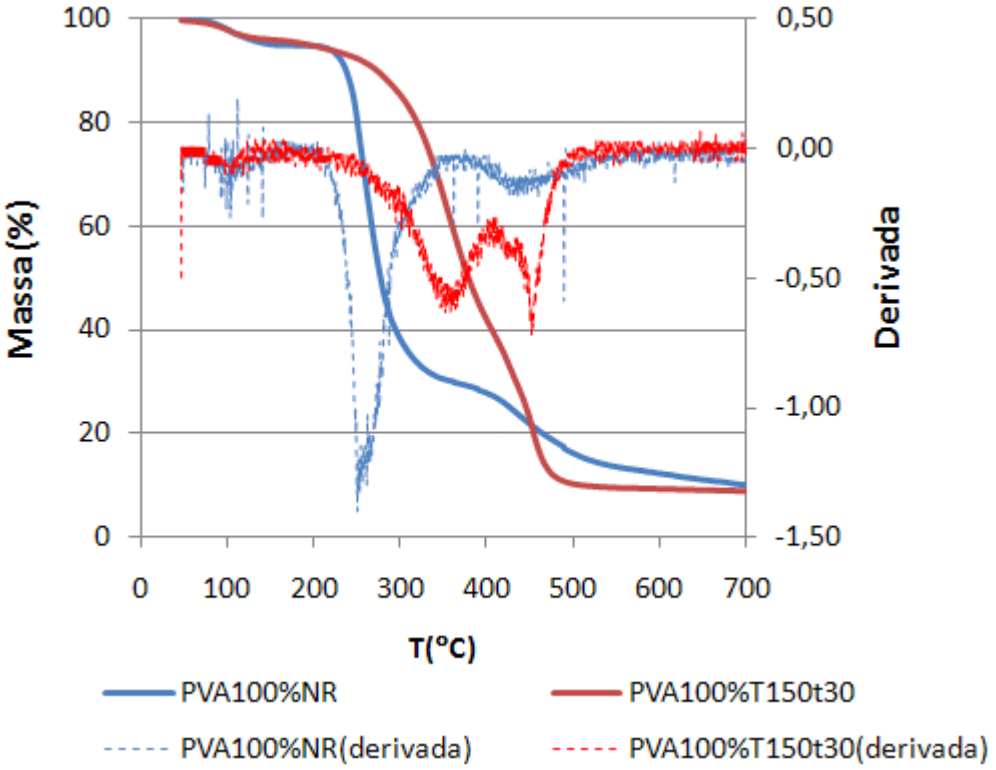


Figura 4.16**:** Curvas termogravimétricas e suas derivadas para os filmes de PVA.

A maior estabilidade térmica do filme reticulado é evidenciada pelo aumento da temperatura de perda inicial de massa e a redução das perdas de massa em temperaturas inferiores a 300°C. mostram que o filme reticulado possui uma maior estabilidade térmica. Com o auxílio das curvas derivadas é possível identificar dois eventos principais de degradação. O primeiro deles está relacionado principalmente com a desidratação e com a formação de produtos voláteis. Os resíduos provenientes desta degradação são em sua maioria polímeros insaturados conjugados. Estes resíduos são degradados em carbonetos e hidrocarbonetos no segundo estágio (RAMOS, 2008).

A Figura 4.17 e a Figura 4.18 apresentam as curvas termogravimétricas dos filmes de quitosana e suas derivadas respectivamente.

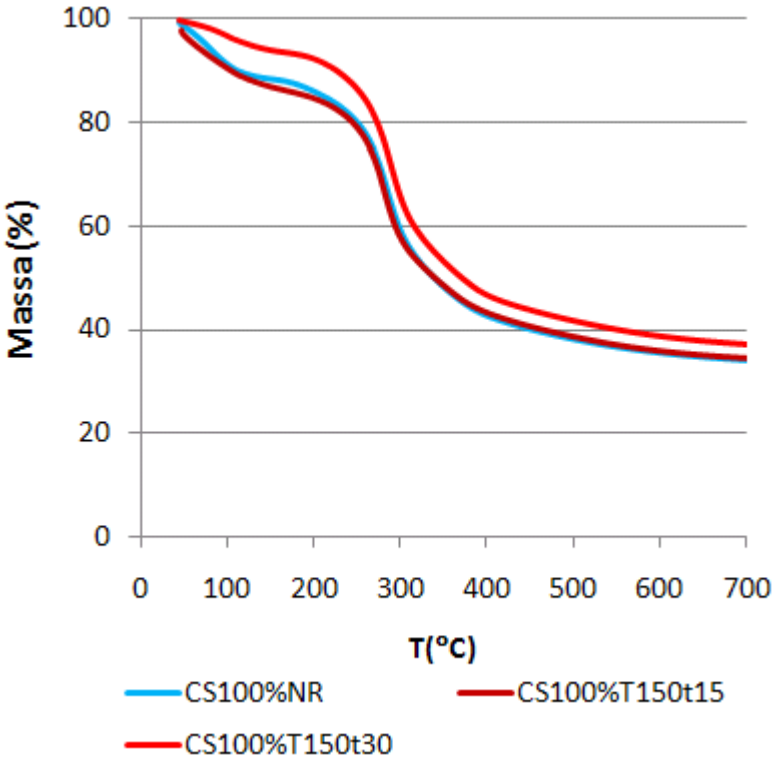


Figura 4.17: Curvas de TGA dos filmes de quitosana.

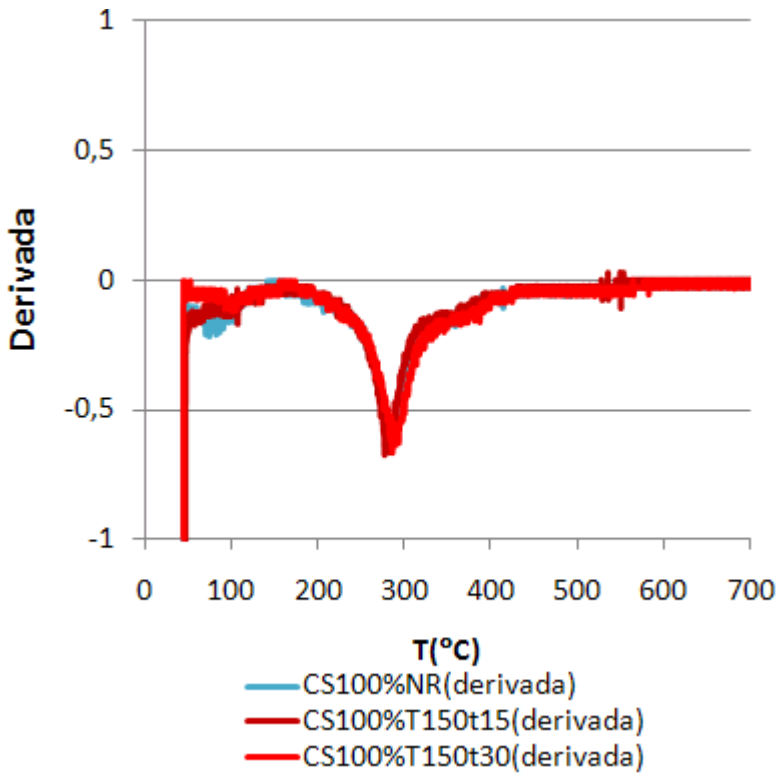


Figura 4.18: Derivadas das curvas de TGA dos filmes de quitosana.

Não há diferenças significativas entre as curvas dos filmes CS100%NR e CS100%T150t15, indicando que não houve mudanças na estabilidade térmica quando o tempo de reticulação foi de 15 minutos. Para o filme CS100%T150t30 observa-se uma menor perda de massa inicial atribuída a presença de água no filme polimérico. O maior grau de reticulação reduz o inchamento e a presença de água no filme através da evaporação. A Figura 4.18 mostra a existência de um evento principal de degradação em todas as amostras.

As curvas de termogravimetria dos filmes contendo PVA e quitosana reticulados a 150 °C por 30 minutos e suas derivadas são apresentadas na Figura 4.19 e Figura 4.20.

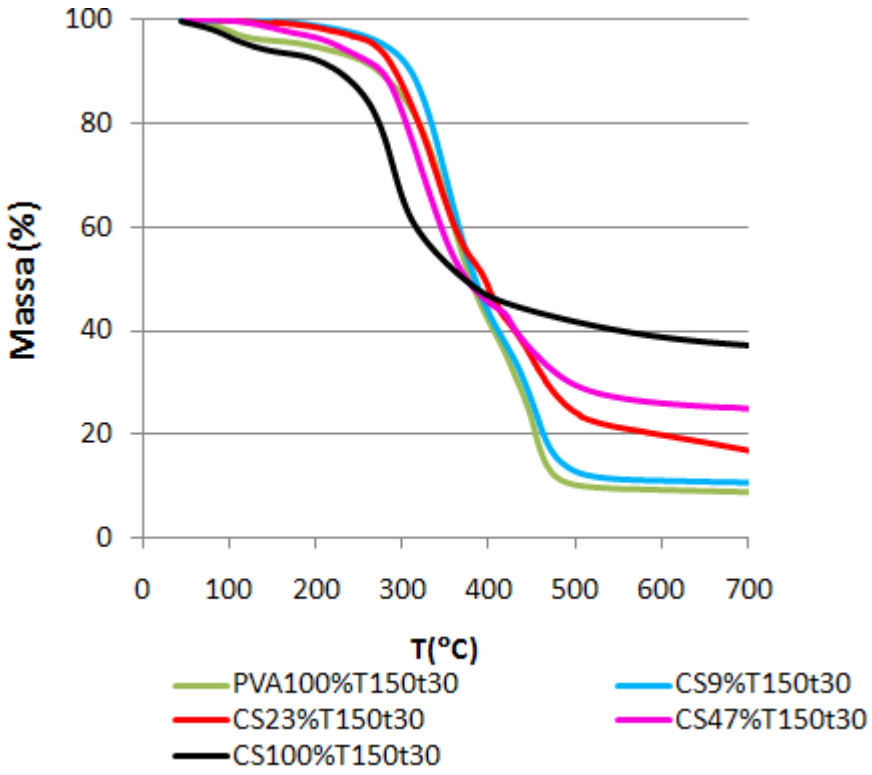


Figura 4.19: Curvas de TGA dos filmes contendo PVA, quitosana e PVA/quitosana reticulados a 150 °C por 30 minutos.

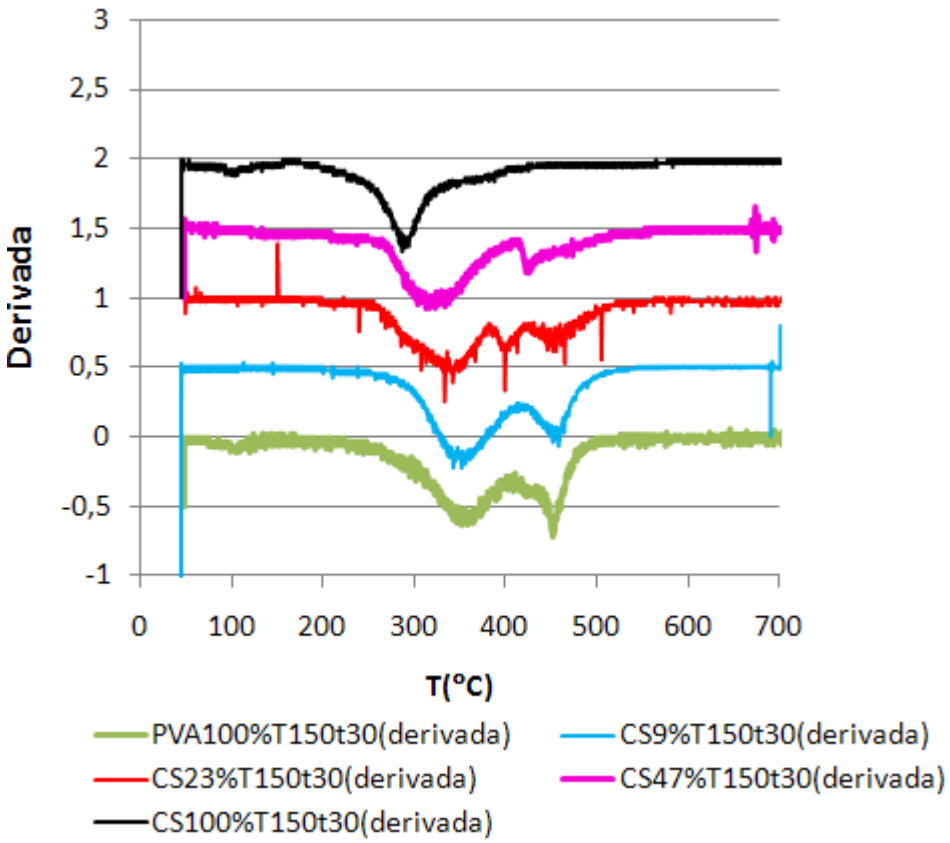


Figura 4.20: Derivadas das curvas de TGA dos filmes contendo PVA, quitosana e PVA/quitosana reticulados a 150 °C por 30 minutos.

Os filmes contendo PVA e quitosana apresentaram maiores temperaturas de perda de massa inicial em comparação aos filmes contendo apenas PVA ou quitosana em sua composição. O filme C9%T150t30 obteve a maior temperatura de degradação inicial sendo seguido pelos filmes CS23%T150t30, CS47%T150t30, PVA100%T150t30 e CS100%T150t30 em ordem decrescente de temperaturas. Já a quantidade de massa residual disponível a 700 °C teve uma tendência inversa, com o filme contendo apenas quitosana possuindo cerca de 40% de massa inicial e o filme contendo apenas PVA cerca de 10%.

As curvas derivadas mostram que os filmes contendo PVA e quitosana possuem um maior número de eventos de degradação do que o filme contendo apenas quitosana. A variação gradual do comportamento do filme com apenas PVA para o que contém apenas quitosana é mais um indicativo da miscibilidade entre os polímeros.

As curvas de TGA dos filmes contendo goma guar e suas derivadas são apresentadas na Figura 4.21 e Figura 4.22 respectivamente.

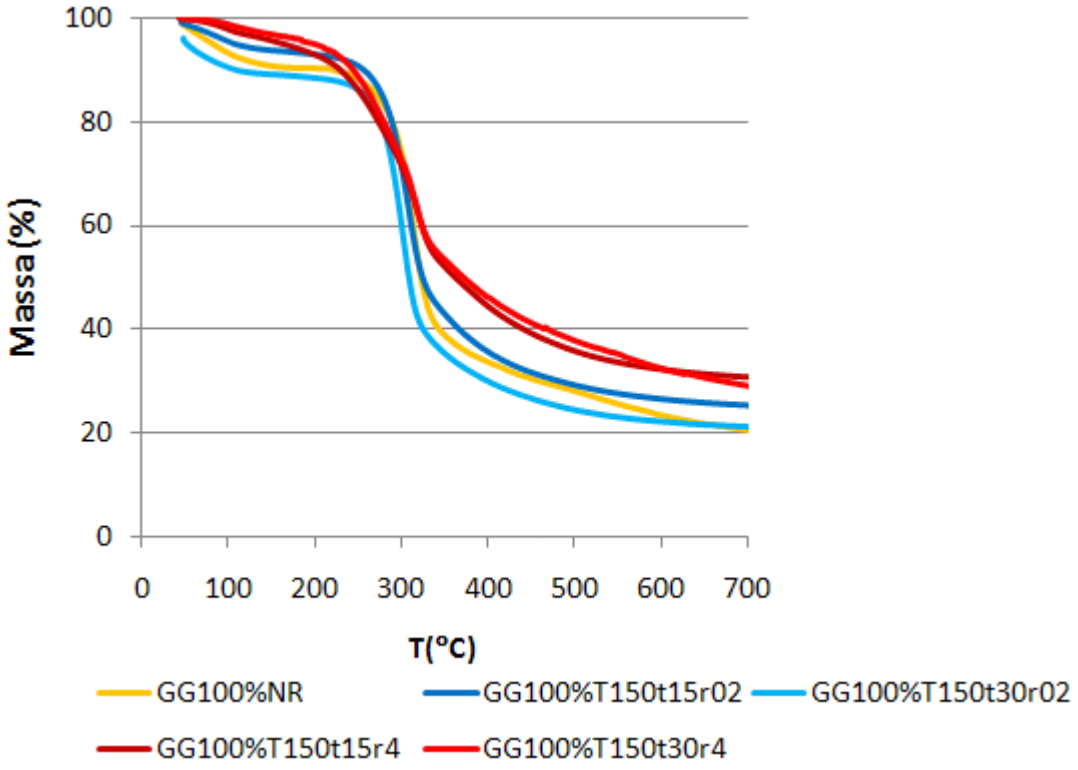


Figura 4.21: Curvas de TGA dos filmes de goma guar.

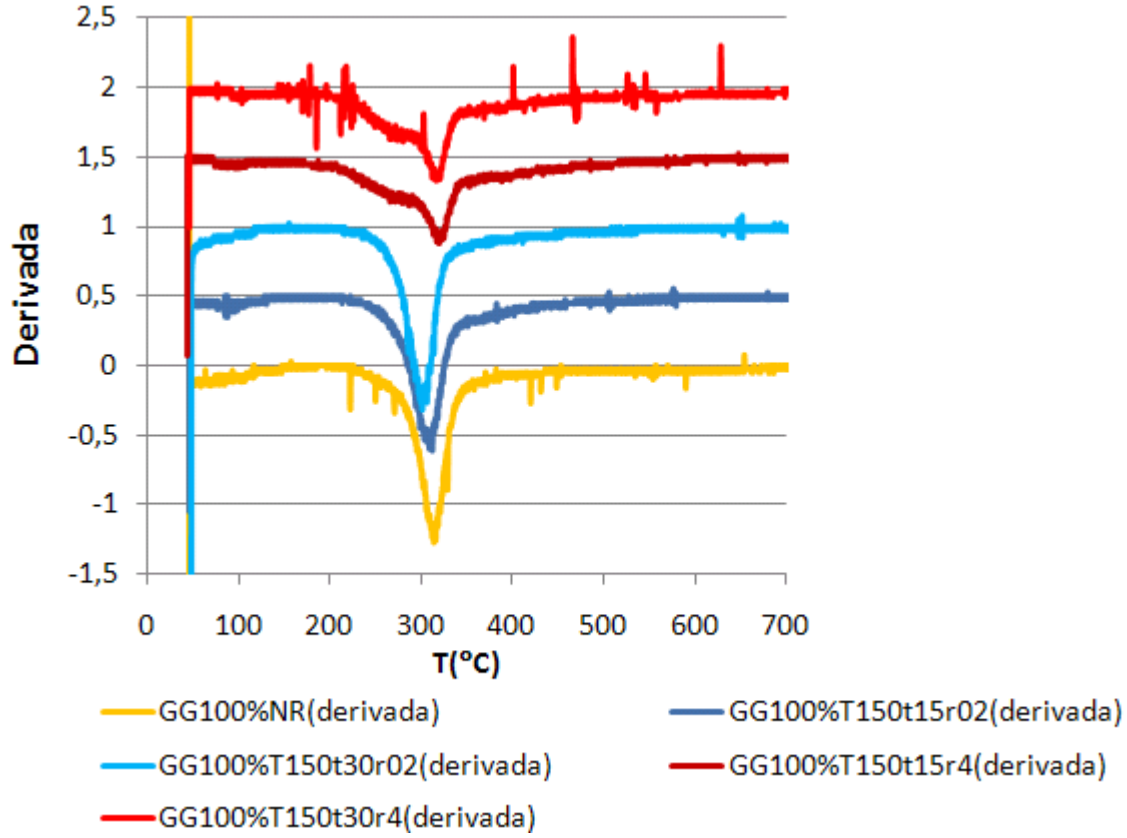


Figura 4.22: Derivadas das curvas de TGA dos filmes de goma guar.

A Figura 4.21 mostra que com exceção do filme GG100%T150t15r02, não houve aumento da temperatura de degradação inicial dos filmes reticulados. A massa residual a 700 °C, no entanto, apresentou valores maiores para os filmes com maior densidade de reticulação. Todos os filmes apresentaram somente uma etapa de degradação como mostra a Figura 4.22.

A Figura 4.23 e a Figura 4.24 mostram as curvas de TGA dos filmes contendo goma guar e PVA e suas derivadas respectivamente.

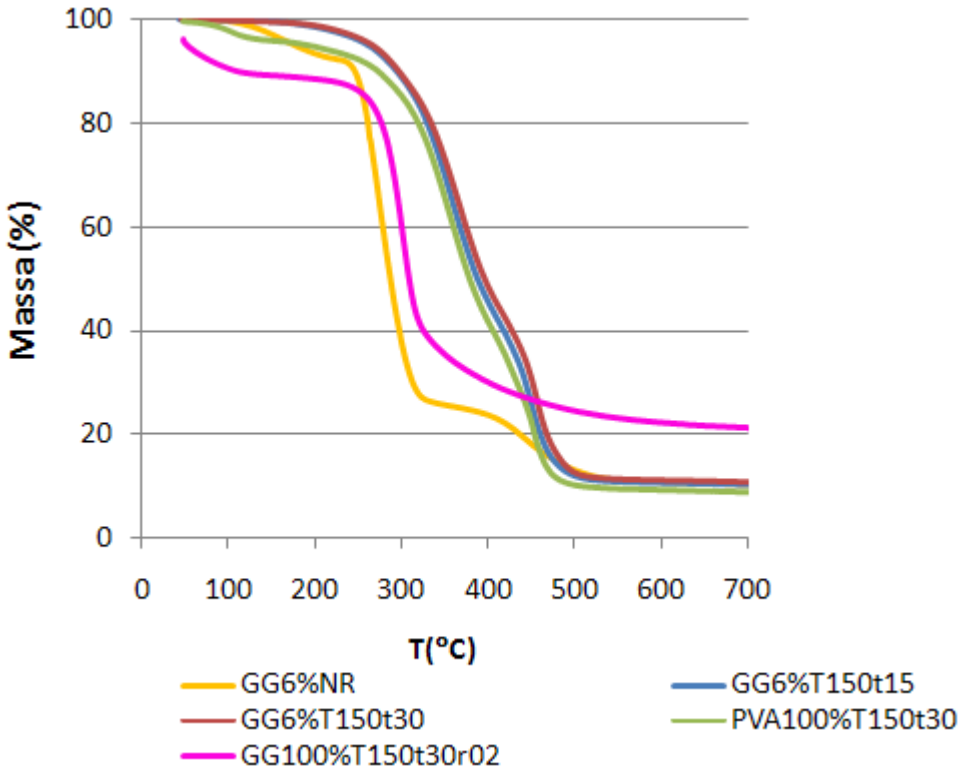


Figura 4.23: Curvas de TGA dos filmes contendo goma guar e PVA.

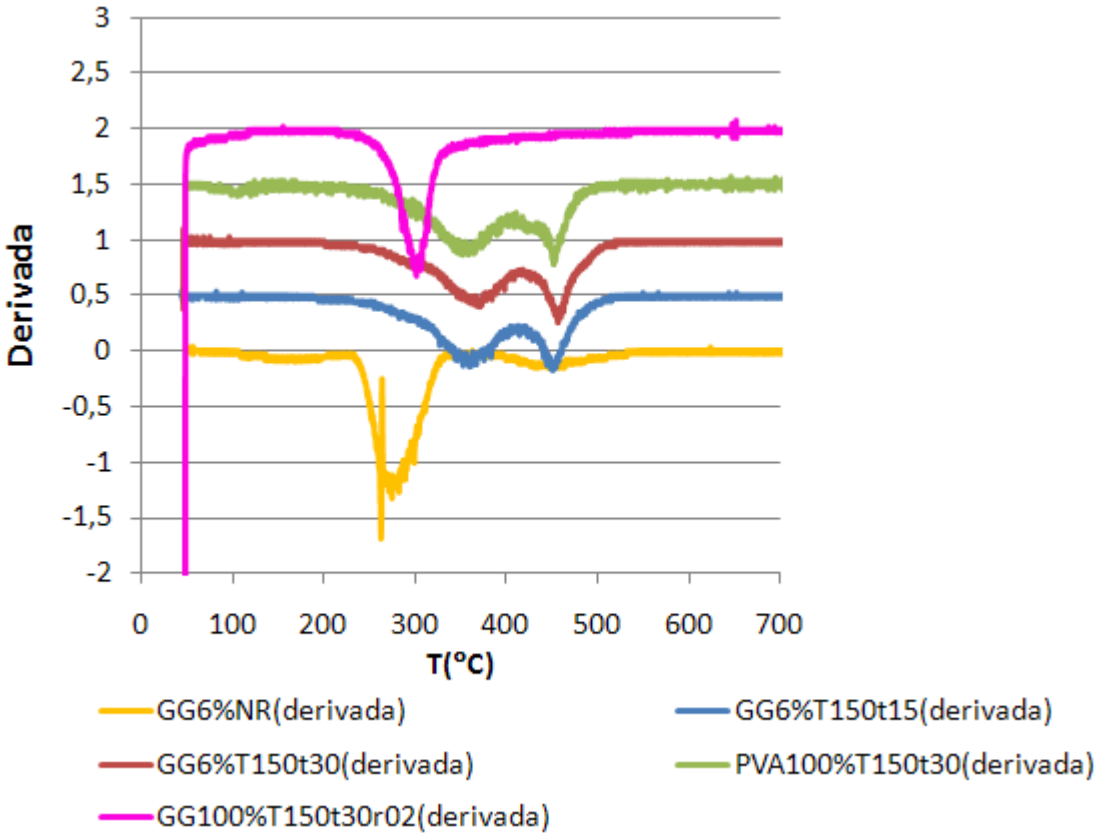


Figura 4.24: Derivadas das curvas de TGA dos filmes contendo goma guar e PVA.

Os filmes reticulados contendo PVA e goma guar apresentaram uma maior temperatura de degradação inicial, próxima a do filme com apenas PVA, indicando que a mistura polimérica apresenta estabilidade térmica comparável a do PVA puro. Com exceção do filme GG100%T150t30r03, todos os outros filmes apresentaram praticamente a mesma massa residual a 700 °C. Quanto ao número de eventos de degradação, os filmes que continham PVA apresentaram dois eventos e os filmes com somente goma guar apresentaram um único evento.

4.1.5 - Ensaios de pervaporação

Dentre os filmes apresentados na Tabela 3-2 e Tabela 3-4 apenas aqueles que possuíram resistência mecânica suficiente foram utilizados nos ensaios de pervaporação. Dentre estas membranas, aquelas que continham PVA e quitosana/PVA apresentaram as melhores resistências mecânicas, possibilitando ensaios de pervaporação mais prolongados, sem que ocorresse o seu rompimento.

Esta resistência mecânica se refletiu em maiores tempos de permeação destas membranas antes do seu rompimento. Os filmes com goma guar foram os que apresentaram as menores resistências mecânicas. Segundo LOPES (1989), a evaporação de soluções poliméricas de polissacarídeos ramificados origina filmes com baixa resistência mecânica, sendo este o caso da goma guar. Os polissacarídeos lineares, porém, originam filmes mais resistentes, como é o caso da quitosana. Os resultados dos ensaios de TGA também mostraram a mesma tendência observada para a resistência mecânica: os filmes que apresentaram maior estabilidade térmica também apresentaram maior resistência mecânica.

Os resultados dos ensaios de pervaporação para as temperaturas de 24 °C e 60 °C são apresentados na Figura 4.25 e Figura 4.26 respectivamente. Devido ao baixo fluxo de permeado observado para a membrana PVA100%T150t30, nesse caso, a temperatura de alimentação utilizada foi de 40 e 60 °C.

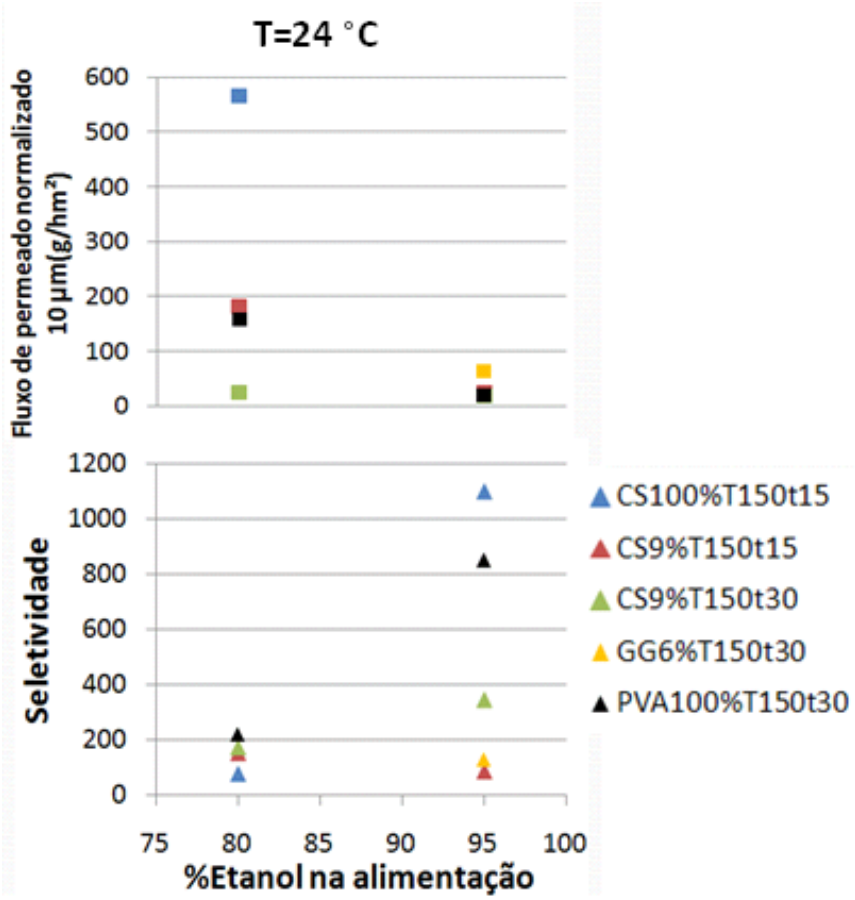


Figura 4.25: Fluxo de permeado normalizado e seletividade das membranas densas a uma temperatura de 24 °C.

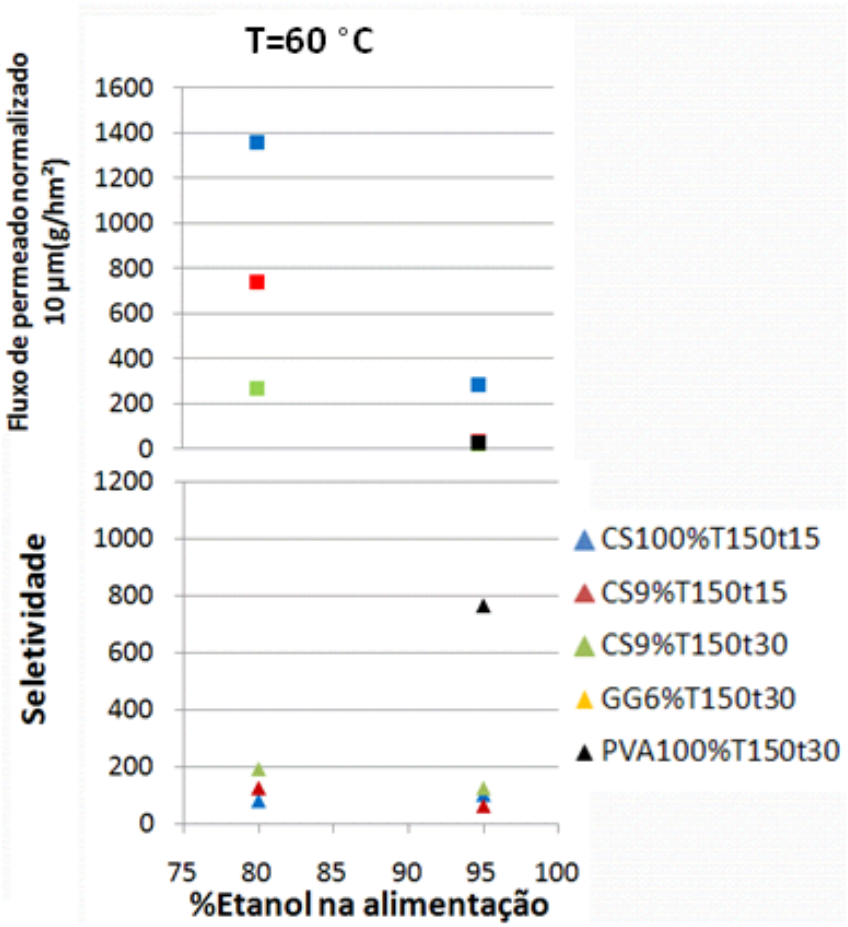


Figura 4.26: Fluxo de permeado normalizado e seletividade das membranas densas a uma temperatura de 60 °C.

Em todas as membranas observa-se o enriquecimento da água no permeado (valores de seletividade superiores a unidade). A água é preferencialmente permeada devido à hidrofilicidade dos polímeros utilizados e por possuir um tamanho molecular menor do que o etanol.

A uma temperatura fixa, o fluxo de permeado aumenta e a seletividade diminui com o aumento da quantidade de água na alimentação. Isto se deve ao aumento do inchamento das membranas com o aumento da água na alimentação, tornando as cadeias poliméricas mais flexíveis o que leva ao aumento do volume livre disponível para a difusão das moléculas dos permeantes. Estes resultados também estão de acordo com os ensaios de inchamento mostrados na Figura 4.1.

Para uma composição fixa é observado o aumento do fluxo de permeado e diminuição da seletividade com o aumento da temperatura. Isto pode ser atribuído aos aumentos das pressões de vapor dos componentes da alimentação e da mobilidade

segmental das cadeias poliméricas. Esta maior mobilidade segmental gera um maior volume livre para a permeação das moléculas de água e etanol reduzindo a seletividade. Para as membranas contendo quitosana, a seletividade manteve-se praticamente inalterada com o aumento de temperatura para uma alimentação contendo 80% m/m de etanol. De acordo com MOCHIZUKI *et al.*(1989) este comportamento pode estar relacionado com a rigidez das ligações glicosídicas.

As membranas de misturas de PVA com quitosana (CS9%T150t15 e CS9%T150t30) apresentaram um menor fluxo de permeado e maior seletividade em comparação com a membrana que continha apenas quitosana (CS100%T150t15). Segundo NAWAWI (1997), a quitosana possui uma matriz polimérica com maior mobilidade do que a do PVA. O aumento da quantidade de PVA na membrana levaria a uma matriz polimérica mais rígida e com menor fluxo e maior seletividade. O maior fluxo de permeado e menor seletividade da membrana contendo mistura de PVA e goma guar (GG6%T150t30) em relação a membrana de PVA (PVA100%T150t30), pode também ser explicado pela maior mobilidade da matriz polimérica conferida pela goma.

O aumento do grau de reticulação nas membranas contendo PVA e quitosana levou a menores fluxos de permeado e a valores maiores de seletividade. As reações de reticulação fazem com que os grupos OH e NH_2 sejam consumidos levando a uma diminuição da hidrofilicidade da membrana. Além disto, a reticulação leva à formação de estruturas mais compactas com menor mobilidade segmental, portanto de menor permeabilidade.

A Figura 4.27 e a Figura 4.28 mostram o comportamento da permeabilidade da água com a variação da composição de alimentação mantendo as temperaturas fixas em 24 e 60 °C respectivamente.

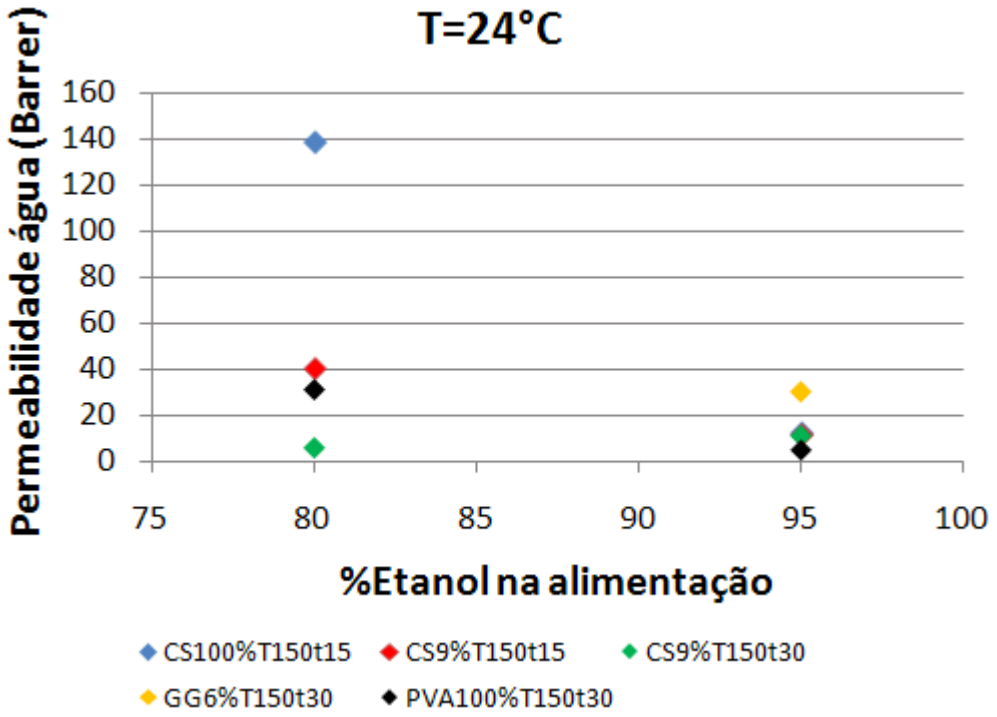


Figura 4.27: Permeabilidade da água das membranas densas a uma temperatura de 24 °C.

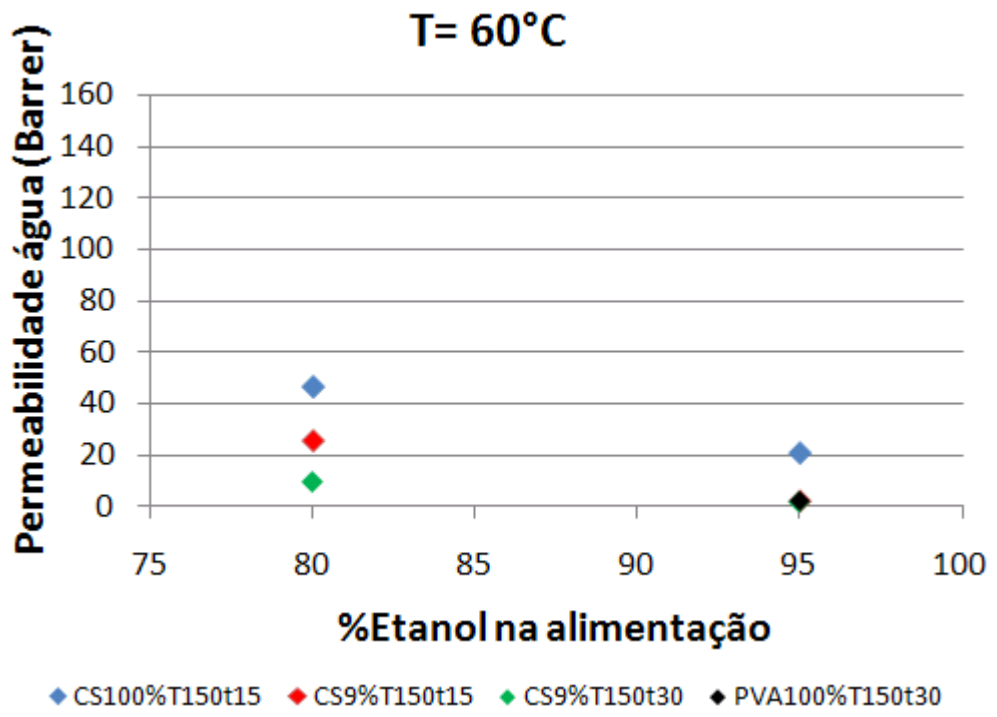


Figura 4.28: Permeabilidade da água das membranas densas a uma temperatura média de 60 °C.

Como o fluxo de permeado embute a contribuição da força motriz do processo de pervaporação é mais conveniente estudar o comportamento da permeabilidade para avaliar as características intrínsecas das membranas. A análise da Figura 4.27 e Figura 4.28 mostra que a permeabilidade da água das membranas é dependente da concentração da alimentação e esta dependência segue a mesma tendência do fluxo: quanto maior o teor de água na alimentação, maior a permeabilidade.

O comportamento da permeabilidade da água com a variação da temperatura de alimentação, mantendo as composições fixas em 80 e 95 %m/m de etanol é mostrado na Figura 4.29 e Figura 4.30**,** respectivamente.

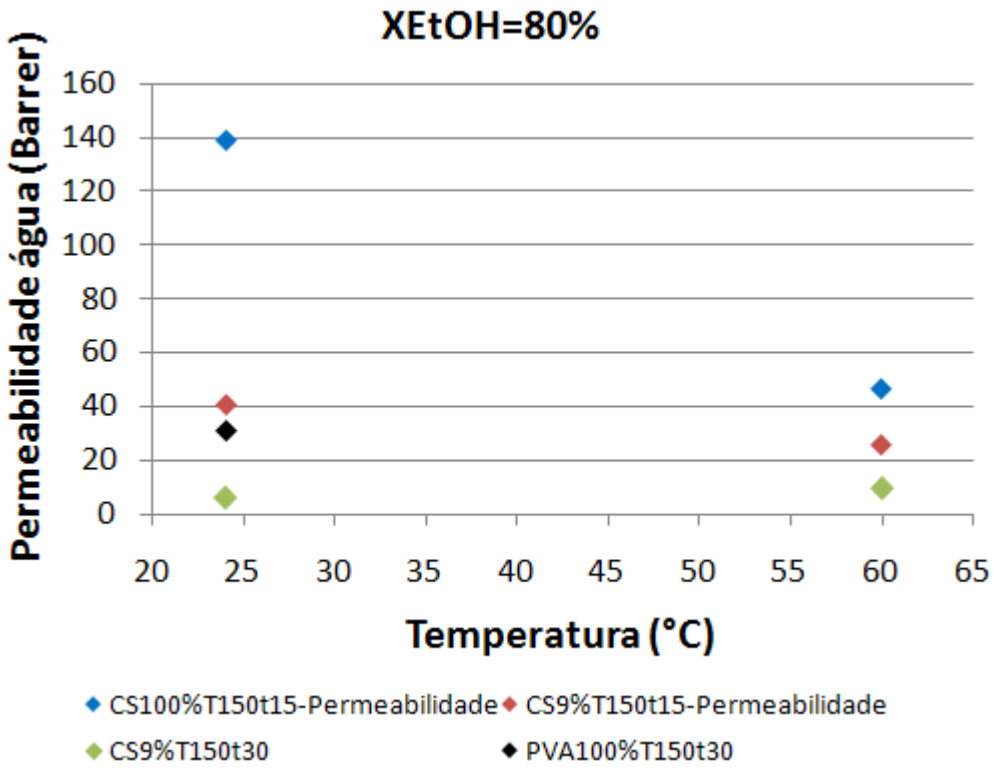


Figura 4.29: Influência da temperatura na permeabilidade da água das membranas densas de PVA, quitosana e PVA/quitosana para cargas com 80% de etanol.

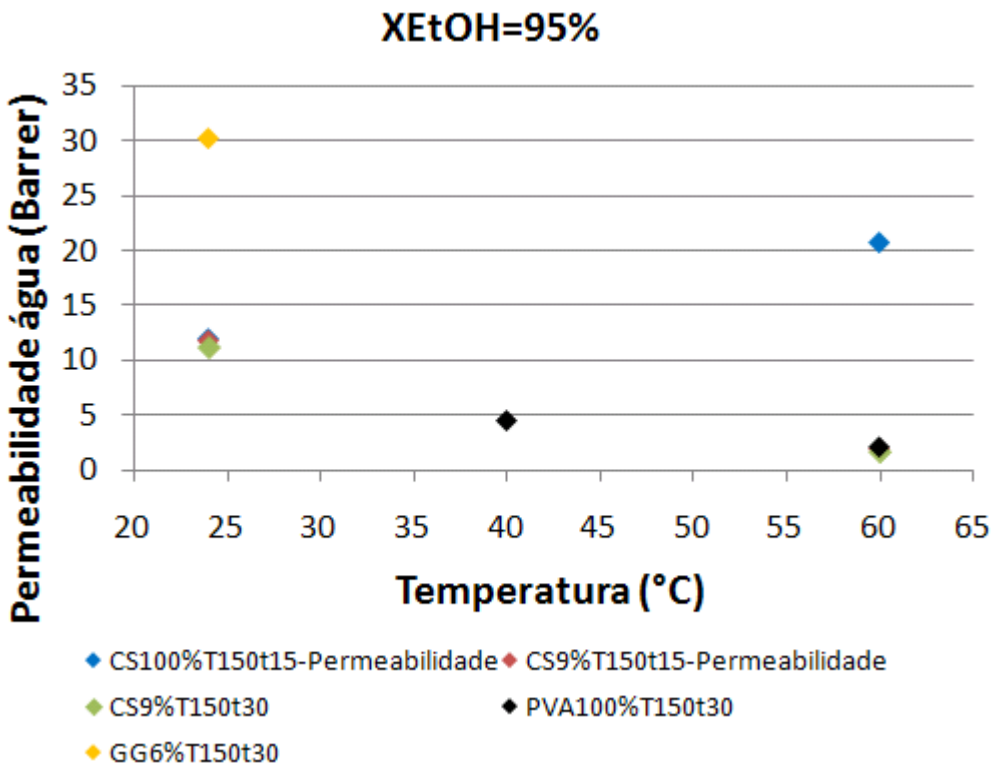


Figura 4.30: Influência da temperatura na permeabilidade da água em membranas densas para cargas contendo 95% de etanol.

A Figura 4.29 e a Figura 4.30 mostram que a permeabilidade é dependente da temperatura como esperado. No entanto, esta dependência segue uma tendência inversa a do fluxo de permeado: um aumento na temperatura leva a uma diminuição da permeabilidade. O aumento no fluxo de permeado com o aumento da temperatura está relacionado ao aumento da força motriz (basicamente comandada pela pressão de vapor da alimentação). Como a difusão ativada normalmente é favorecida pelo aumento de temperatura, a sorção neste caso deve ser exotérmica e deve prevalecer sobre a difusão (ou seja, sua energia de ativação é negativa e em módulo maior que a da difusão), o que justificaria a diminuição da permeabilidade com o aumento da temperatura.

O aumento da permeabilidade da membrana CS100%T150t15 com o aumento da temperatura observado na Figura 4.30**,** pode estar relacionado ao erro experimental envolvido, pois é baixo o fluxo de permeado na composição do azeótropo à temperatura ambiente.

Cálculos de permeabilidade para outras membranas e componentes de alimentação são mostrados com mais detalhes no Anexo A: Utilização do coeficiente de permeabilidade para avaliação de membranas no processo de pervaporação.

4.2 - Caracterização das fibras compostas com pele de PVA

As fibras ocas compostas com camada seletiva de PVA foram produzidas com sucesso conforme a metodologia descrita e foram primeiro caracterizadas antes de serem avaliadas quanto ao seu potencial na pervaporação.

4.2.1 - Testes de solubilidade das fibras porosas e compostas em N-metil-2-pirrolidona (NMP)

Com o intuito de verificar a formação da pele de PVA nas fibras compostas, amostras das fibras porosas e compostas (com 5 etapas de recobrimento) foram imersas em béqueres contendo NMP. Após uma hora de imersão foram tiradas fotos dos béqueres. A Figura 4.31 e a Figura 4.32 mostram béqueres contendo o suporte poroso e a fibra composta no instante da imersão (a) e após uma hora (b).

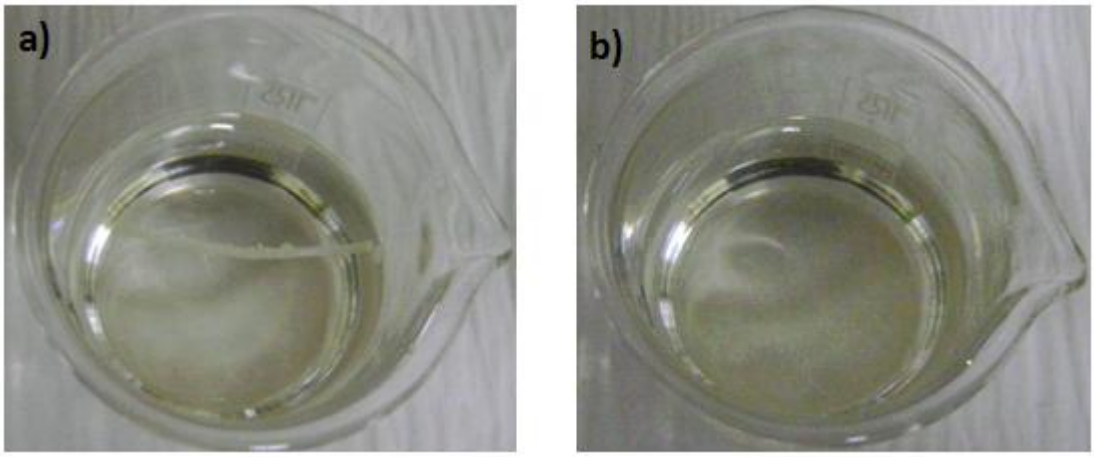


Figura 4.31: Suporte poroso imerso em NMP. a) instante da imersão; b) após uma hora.

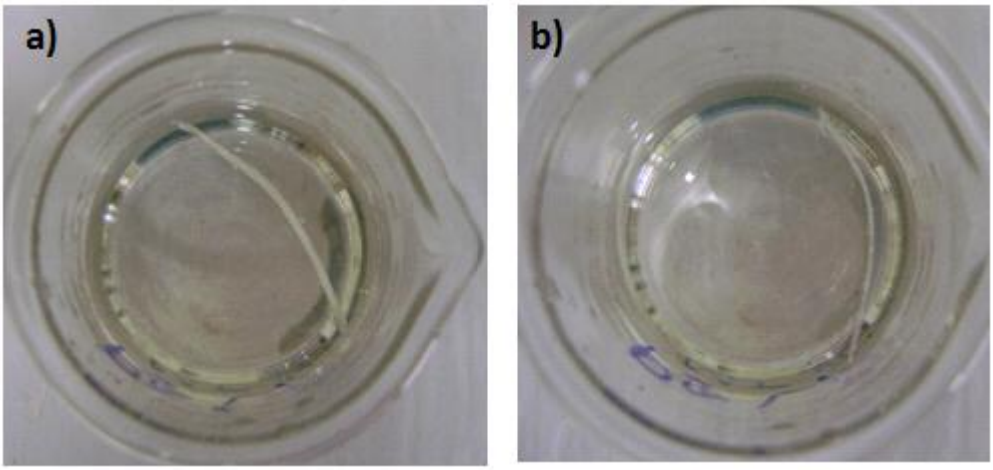


Figura 4.32: Membrana composta com pele de PVA (5 recobrimentos) imersa em NMP. a) instante da imersão; b) após uma hora.

A Figura 4.31 mostra a completa dissolução do suporte poroso, enquanto que no béquer contendo a fibra composta é possível visualizar a pele de PVA após uma hora (Figura 4.32), indicando que o procedimento de preparo da membrana composta foi efetivo.

4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fotomicrografias da seção transversal do suporte poroso de PEI são apresentadas na Figura 4.33. A Figura 4.34 mostra as fotomicrografias das superfícies externa (a) e interna (b).

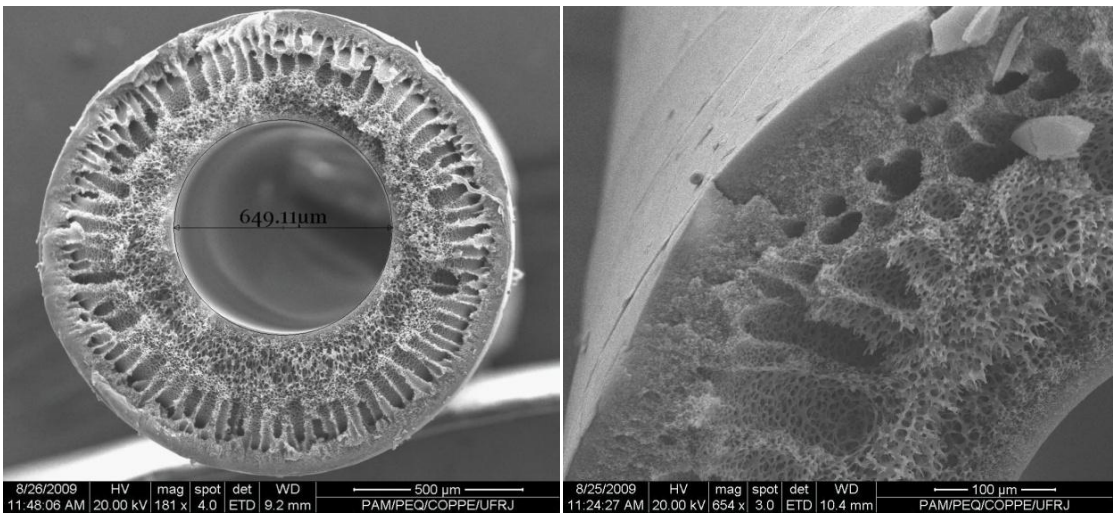


Figura 4.33: Fotomicrografias das seções transversais do suporte poroso de PEI.

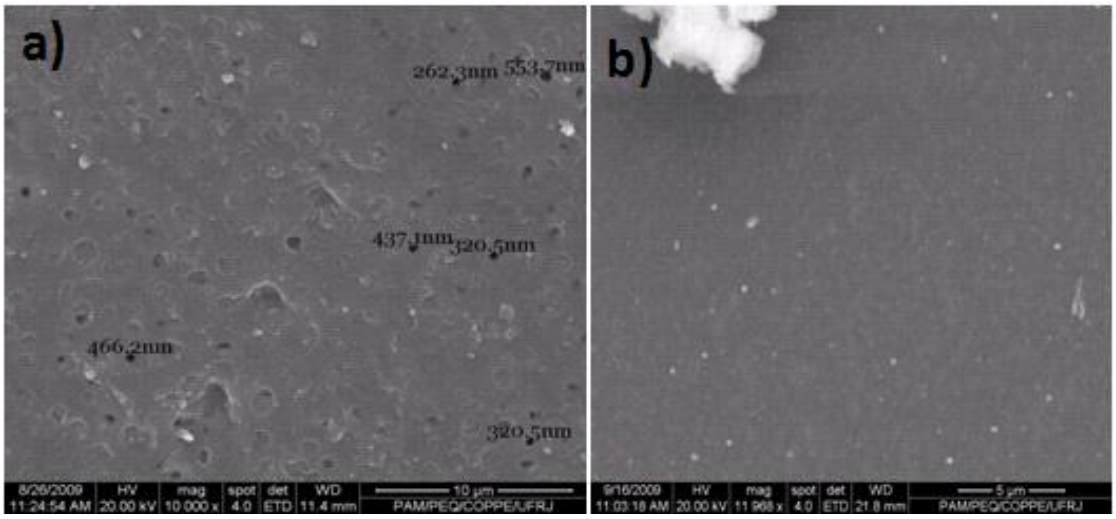


Figura 4.34: Fotomicrografias da superfície externa (a) e superfície interna (b) do suporte poroso de PEI.

O diâmetro interno da fibra ficou em torno de 0,6 mm. Quanto à morfologia, observa-se a presença de macrovazios ao longo da seção transversal do suporte poroso. Regiões mais densificadas são encontradas nas superfícies externa e interna do suporte, sendo que na primeira são observados poros e na segunda não. Estes poros tiveram diâmetro variando de 0,26 a 0,55 µm.

As fotomicrografias das seções transversais das fibras compostas após cinco recobrimentos com PVA são mostradas na Figura 4.35. Na Figura 4.36 são apresentadas as fotomicrografias das superfícies internas.

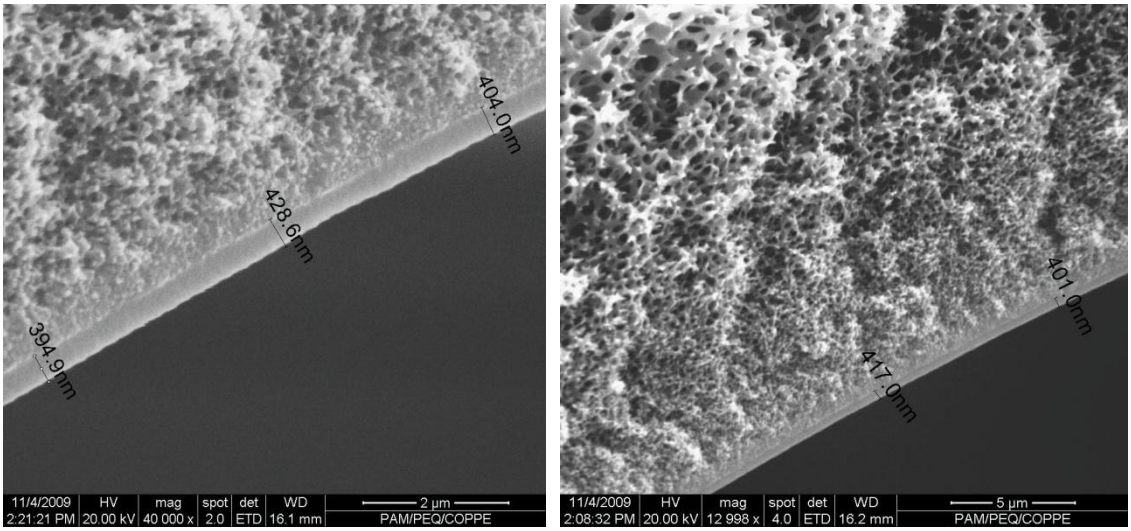


Figura 4.35:Fotomicrografias das seções transversais das fibras compostas após cinco etapas de recobrimento com PVA.

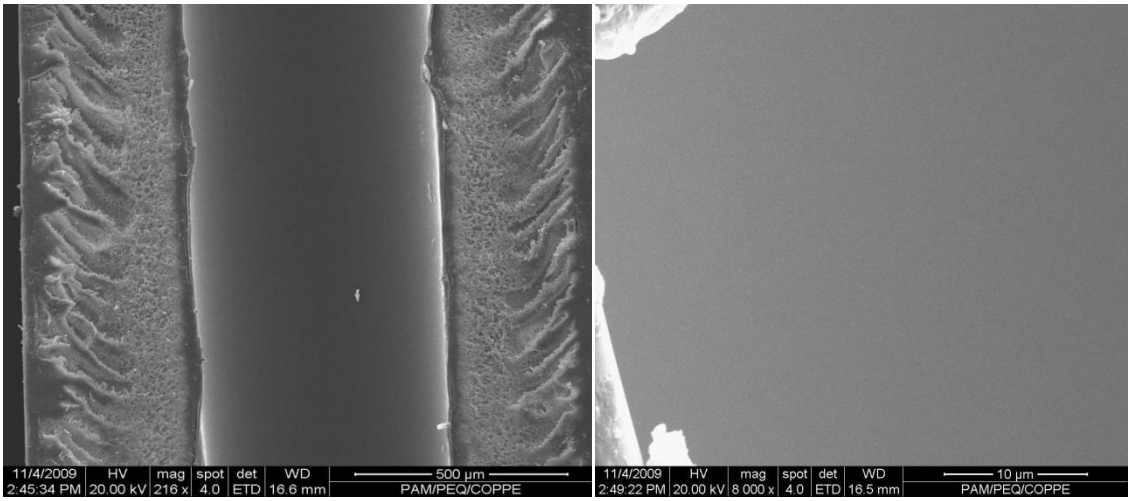


Figura 4.36: Fotomicrografias da superfícies internas das fibras compostas após cinco etapas de recobrimentos com PVA (corte longitudinal).

Através da Figura 4.35 é possível identificar a formação de uma pele interna bem aderida ao suporte poroso e com espessura em torno de 0,4 µm. Na Figura 4.36 se verifica também a existência de uma pele, identificada pela maior homogeneidade da superfície interna em comparação com o suporte poroso (fotomicrografia “b” da Figura 4.34).

4.2.3 - Permeação de gases

A Tabela 4-9 e a Tabela 4-10 mostram as caracterizações dos módulos 1 e 2 por permeação de gases. Os módulos foram preparados com as fibras ocas compostas de PEI/PVA conforme descrito na metodologia. A duas últimas colunas de temperatura e tempo referem-se às condições do tratamento térmico aplicado após os recobrimentos. O recobrimento “0” é o suporte poroso.

Tabela 4-9: Caracterização do suporte poroso e da fibra composta por permeação de gases do módulo 1.

Nº de Recobrimentos	Permeabilidade N_2(cm³/cm².s.cmHg)	Permeabilidade CO_2(cm³/cm².s.cmHg)	Seletividade CO_2/N_2	T(°C)	Δt(h)
0	$1,45x10^{-1}$	$1,16x10^{-1}$	0,80		
1	$2,61x10^{-3}$	$1,56x10^{-3}$	0,60	75	1
2	$4,11x10^{-3}$	$3,74x10^{-3}$	0,91	75	1
3	$1,17x10^{-3}$	$1,25x10^{-3}$	1,06	100	1
4	$9,23x10^{-4}$	$8,42x10^{-4}$	0,91	100	1
5	$5,17x10^{-5}$	$3,90x10^{-5}$	0,75	100	1

Tabela 4-10: Caracterização do suporte poroso e da fibra composta por permeação de gases do módulo 2.

Nº de Recobrimentos	Permeabilidade N_2($cm^3/cm^2*s*cmHg$)	Permeabilidade CO_2($cm^3/cm^2*s*cmHg$)	Seletividade CO_2/N_2	T(°C)	Δt(h)
0	$1,30x10^{-1}$	$1,07x10^{-1}$	0,82		
1	$3,50x10^{-3}$	$3,33x10^{-3}$	0,95	100	1
2	$1,76x10^{-3}$	$2,10x10^{-3}$	1,19	100	1
3	$7,04x10^{-4}$	$6,76x10^{-4}$	0,96	100	1
4	$5,89x10^{-4}$	$6,01x10^{-4}$	1,02	100	1

Observa-se nos dois módulos a queda da permeabilidade para os dois gases com o aumento das etapas de recobrimento. Isto se deve ao fechamento dos poros da fibra e o progressivo aumento da espessura da pele com o aumento do número de recobrimentos. Os valores de seletividade abaixo de um são devidos ao PVA ser pouco seletivo entre CO_2 e N_2.

4.2.4 - Ensaios de pervaporação

Os resultados dos ensaios de pervaporação para o módulo 1 de CPVC contendo fibras compostas são apresentados na Tabela 4-11.

Tabela 4-11: Fluxo e seletividade dos ensaios de pervaporação do módulo 1 com cinco recobrimentos de PVA.

XEtanol (Alimentação)	T(°C)	α	J (g/hm^2)
0,95	25,0	2,5	82,2
0,95	60,0	1,4	784,6

Como esperado, as membranas compostas apresentaram valores de fluxo de permeado superiores aos das membranas densas. Isto se deve a menor espessura da pele densa das membranas compostas. As fibras compostas se mostraram seletivas à água. Os valores baixos de seletividade são indicativos da ocorrência de vazamentos nos módulos. Testes com a cola Araldite® 24h utilizada nos módulos revelaram que esta não é muito resistente a soluções contendo etanol. Outras colas foram testadas e para avaliar a sua resistência sob o ataque de etanol, módulos de acrílico foram imersos em soluções aquosas contendo 95% m/m de etanol. Fotos

foram tiradas após 24 horas de imersão dos módulos nestas soluções. As fotos são apresentadas na Figura 4.37.

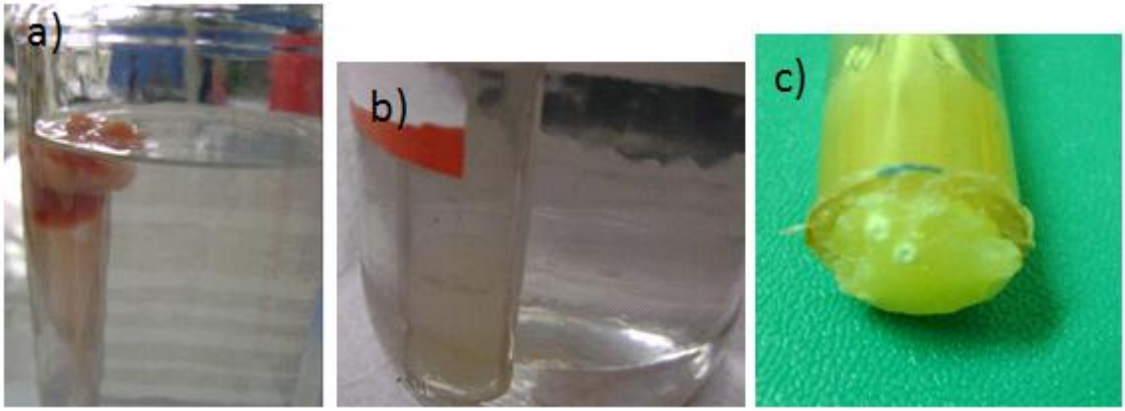


Figura 4.37: Módulos de acrílico com colas a base de poliuretano (resina GM 958) (a), PVAc (cola quente) (b) e resina epóxi (Araldite® 24h) (c).

As colas de poliuretano e de resina epóxi sofreram alterações na presença da solução contendo etanol. A cola de PVAc não apresentou sinais de ataque químico. No entanto, esta cola não mostrou adesão ao módulo de acrílico durante os ensaios de pervaporação.

Outra possível causa da seletividade baixa é a passagem da alimentação pela região destacada em vermelho da Figura 4.38 fazendo com que essa permeie diretamente pelo suporte poroso da fibra sem ter contato com a pele densa. Uma solução para o problema é a intrusão dos poros da região em questão.

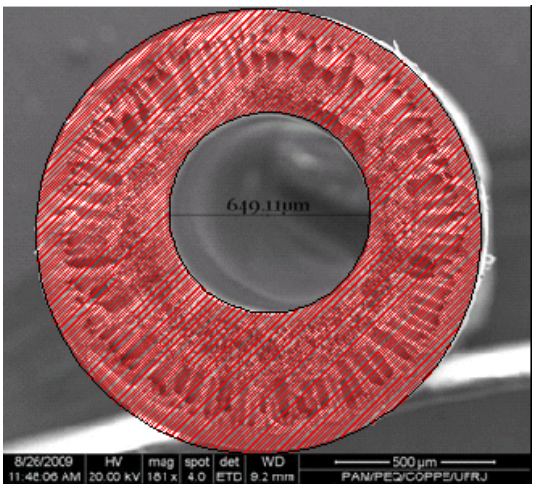


Figura 4.38: Região da seção transversal da fibra onde pode ocorrer passagem da alimentação sem contato com a pele densa.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

São apresentadas neste capítulo as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

É possível sintetizar membranas densas hidrofílicas baseadas em polímeros naturais e nas suas misturas com PVA que possuam excelentes propriedades de permeação para pervaporação. A reticulação dessas membranas mediante o uso do ácido maléico como agente reticulante se mostrou efetiva.

Para as membranas isotrópicas apenas com quitosana, foram obtidos fluxos superiores a 1300 g/h.m² e seletividades na ordem de 80 (T=60 °C e XEtOH=80%). Para o azeótropo a temperatura ambiente, a seletividade foi superior a 1000. Estes resultados se mostraram promissores quando comparados ao desempenho de outras membranas de quitosana da literatura.

A membrana baseada na mistura de PVA/goma guar apresentou o melhor resultado de fluxo para a composição do azeótropo a temperatura ambiente (60 g/h.m^2) com uma seletividade alta (129), demonstrando o potencial desta mistura na síntese de membranas de pervaporação.

As análises de DSC e TGA mostraram que a mistura polimérica do PVA e da quitosana é homogênea.

A sorção se mostrou de natureza exotérmica nos resultados dos ensaios de pervaporação. Foi possível também concluir que a variação da força motriz (diferença entre as pressões de vapor) possui uma maior magnitude frente a variação da permeabilidade das membranas com a temperatura.

As membranas compostas na forma de fibras ocas apresentaram morfologia adequada para a pervaporação e fluxo superior ao das membranas densas isotrópicas. Além disto, essas membranas apresentaram seletividades superiores a unidade na composição do azeótropo, demonstrando sua superioridade em relação à destilação convencional.

Sugestões para trabalhos futuros

A síntese de membranas compostas com pele baseada em quitosana/PVA permitirá maiores fluxos de permeado com bons valores de seletividade.

Testes mostraram que a cola baseada em resina epóxi é atacada pelo etanol presente nas soluções de alimentação. Em trabalhos futuros colas resistentes ao ataque do etanol devem ser utilizadas.

Novas estratégias de reticulação, como a utilização de outro agente reticulante ou outras técnicas de modificação polimérica como a polimerização por enxertia, podem ser estudadas para a melhoria das propriedades mecânicas e de permeação das membranas de PVA e goma guar.

Novas proporções das misturas de PVA e quitosana podem levar a membranas com propriedades de permeação melhores.

Outros solventes orgânicos de interesse industrial como o isopropanol, ácido acético e acetona, que possuem etapas de desidratação em sua obtenção, podem ser testados com as membranas em trabalhos futuros.

6. Referências bibliográficas

ACHARYA, H.R., STERN, S.A., LIU, Z.Z., *et al.,* 1988, "Separation of Liquid Benzene Cyclohexane Mixtures by Pertraction and Pervaporation", ***Journal of Membrane Science***, v.37, n.3, pp. 205-232.

AYALA, G.G., MALINCONICO, M., LAURIENZO, P., 2008 "Marine Derived Polysaccharides for Biomedical Applications:Chemical Modification Approaches", ***Molecules***, v.13, n.9, pp.2069-2106.

BAKER, R.W., 2004, ***Membrane technology and applications***, 2 ed., West Sussex, John Wiley & Sons.

BAKER, R.W., WIJMANS, J.G., HUANG, Y., 2010, "Permeability, Permeance and Selectivity: A Preferred Way of Reporting Pervaporation Performance Data", ***Journal of Membrane Science***, v.348, n.1-2, pp.346-352.

BAROUD, R., 2006, "Etanol". In: *Manual Econômico da Indústria Química*, v.1, *Centro de Pesquisas e Desenvolvimento –CEPED,* pp. 301-311.

BARRÉ, L.L., VAUGHAN, A.S., SUTTON, S.J., 2007, "On the Solid-State Ageing Behaviour of the Polysaccharide, Guar Gum", ***Journal of Materials Science***, v.42, n.14, pp.5497-5507.

BARROSO, M.B., 2008, *Contribuição ao Estudo da Reação de Desacetilação de Quitina: Estudos da Desacetilação Assistida por Ultra-Som de Alta Potência.* Tese de D.Sc., IQSC/USP, São Carlos, SP, Brasil.

BODDEKER, K.W., BENGSTON, G., BODE, E., 1990, "Pervaporation of Low Volatility Aromatics from Water", ***Journal of Membrane Science***, v.53, n.1-2, pp.143-158.

BRUN, J.P., LARCHET, C., BULVESTRE, G., *et al.*, 1985, "Sorption and Pervaporation of Dilute Aqueous-Solutions of Organic-COmpounds Through Polymer Membranes", ***Journal of Membrane Science***, v.25, n.1, pp.55-100.

CABASSO, I., JAGURGRO, J., VOFSI, D., 1974, "Study of Permeation of Organic-Solvents Through Polymeric Membranes Based on Polymeric Alloys of

Polyphosphonates and Acetyl Cellulose .2. Separation of Benzene, Cyclohexene, and Cyclohexane", ***Journal of Applied Polymer Science***, v.18, n.7, pp.2137-2147.

CABASSO, I., 1983, "Organic Liquid-Mixtures Separation by Permselective Polymer Membranes .1. Selection And Characteristics of Dense Isotropic Membranes Employed in the Pervaporation Process", ***Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development***, v.22, n.2, pp. 313-319.

CARVALHO, R.B., 2005, *Fibras Ocas Compostas para Nanofiltração e Osmose Inversa Preparadas pela Técnica de Precipitação por Imersão de Duas Soluções Poliméricas Extrusadas Simultaneamente.* Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CHANACHAI, A.R., UTTAPAP, J.D., MOON, G.Y., et al., 2000, "Pervaporation with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) blended membranes", ***Journal of Membrane Science***, vol. 166, n.2, pp. 271–280.

CHAPMAN, P.D., OLIVEIRA, T., LIVINGSTON, A.G., et al., 2008, "Membranes for the Dehydration of Solvents by Pervaporation", ***Journal of Membrane Science***, v. 318, n.1, pp 5-37.

CHEN, F.R., CHEN, H.F., 1996, "Pervaporation Separation of Ethylene Glycol-Water Mixtures Using Crosslinked PVA-PES Composite Membranes .1. Effects of Membrane Preparation Conditions on Pervaporation Performances", ***Journal of Membrane Science,*** v.109, n.2, pp.247-256.

CUNHA, V.S., NOBREGA, R., HABERT, A.C., 1999, "Fractionation of Benzene/n-hexane Mixtures by Pervaporation Using Polyurethane Membranes", Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.16, n.3, pp.297-308.

DENG, L.Y., KIM, T.J., HAGG, M.B., 2009, "Facilitated Transport of CO_2 in Novel PVAm/PVA Blend Membrane" ***Journal of Membrane Science***, v.340, n.1-2, pp.154-163.

DONG, Y.M., RUAN, Y.H., WANG, H.W., *et al.,* 2004, "Studies on Glass Transition Temperature of Chitosan with Four Techniques", ***Journal of Applied Polymer Science***, v.93, n.4, pp.1553-1558.

DONG, Y.Q., ZHANG, L., SHEN, L.J., et al., 2006, "Preparation of Poly(Vinyl Alcohol)-Sodium Alginate Hollow-Fiber Composite Membranes and Pervaporation Dehydration

Characterization of Aqueous Alcohol Mixtures", ***Desalination***, v.193, n.1-3, pp. 202-210.

EL-AZZAMI, L.A, GRULKE, E.A., 2008, "Carbon Dioxide Separation from Hydrogen and Nitrogen by Fixed Facilitated Transport in Swollen Chitosan Membranes", ***Journal of Membrane Science***, v.323, n.2, pp.225-234.

EL-AZZAMI, L.A, GRULKE, E.A., 2009, "Carbon Dioxide Separation from Hydrogen and Nitrogen Facilitated Transport in Arginine Salt-Chitosan Membranes", ***Journal of Membrane Science***, v.328, n.1-2, pp.15-22.

FAVRE, E., 2004, "Pioneers in membrane transport: Graham, von Wroblewski… and Lhermite", ***Journal of Membrane Science***, v.229, n.1-2, pp. 241-242.

FENG, X.S., HUANG, R.Y.M., 1994 "Concentration Polarization in Pervaporation Separation Processes", ***Journal of Membrane Science***, v.92, n.3, pp.201-208.

FENG, X.S., HUANG, R.Y.M., 1996 "Pervaporation with Chitosan Membranes .1. Separation of Water from Ethylene Glycol by a Chitosan/Polysulfone Composite Membrane", ***Journal of Membrane Science***, v.116, n.1, pp.67-76.

FENG, X.S., HUANG, R.Y.M., 1996 "Estimation of Activation Energy for Permeation in Pervaporation Processes", ***Journal of Membrane Science***, v.118, n.1, pp.127-131.

FENG, X., HUANG, R.Y.M., 1997, "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", ***Industrial & Engineering Chemistry*** **Research*,*** v.36, n.4, pp.1048-1066.

FERNANDES, M.T.C.A., OURIQUE, J.E.S., 2005, "Desenvolvimento de Software Amigável para Estudos de Equilíbrio de Fases e Equilíbrio Químico." In: *Anais do XVI Congresso de Iniciação Científica*, Natal.

FERNÁNDEZ, M., PLESSING, C.V., CÁRDENAS, G., 2006, "Preparation and Characterization of Chitosan Gels", ***Journal of the Chilean Chemical Society***, v.51, n.4, pp.1022-1024.

FERRAZ, H.C., 2003, *Membranas de Transporte Facilitado para Separação de Oxigênio Utilizando Biotransportadores*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FIGUEIREDO, K.C.S., 2008, *Desenvolvimento de Membrana com Mioglobina para a Permeação Seletiva de Oxigênio.* Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GE, J.J., CUI, Y.F., YAN, Y., *et al.,* 2000, "The effect of Structure on Pervaporation of Chitosan Membrane", ***Journal of Membrane Science,*** v.165, n.1, pp.75-81.

GMEHLING, J., ONKEN, U.,1977, ***Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection Chemistry Data Series***. 1 ed. Frankfurt, DEUTSCHE GESELLSCHAFT CHEMISCHES APPARATEWESEN.

GOHIL, J.M., BHATTACHARYA, A., RAY, P., 2006, "Studies on the Cross-Linking of Poly(vinyl alcohol)", ***Journal of Polymer Research***, v.13, n.2, pp.161-169.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, ***Processos de Separação por Membranas***, 1 ed. Rio de Janeiro, Editora E-papers, 2006.

HUANG, H., RAMASWAMY, S., TSCHIRNER, U.W., RAMARAO, B.V., 2008, "A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefineries", ***Separation and Purification Technology***, v.62, n.1, pp.1-21.

HUANG, R.Y.M., 1991, ***Pervaporation membrane separation processes***, 1 ed. Amsterdam, Elsevier.

HUANG, R.Y.M, JARVIS, N.R., 1970, "Separation of Liquid Mixtures by Using Polymer Membranes .2. Permeation of Aqueous Alcohol Solutions Through Cellophane and Poly(Vinyl Alcohol)", ***Journal of Applied Polymer Science***, v.14, n.9, pp.2341-2356.

HUANG, R.Y.M., PAL, R., MOON, G.Y., 1999, "Crosslinked Chitosan Composite Membrane for the Pervaporation Dehydration of Alcohol Mixtures and Enhancement of Structural Stability of Chitosan Polysulfone Composite Membranes", ***Journal of Membrane Science***, v. 160, n.1, pp.17–30.

HUANG, R.Y.M., YEOM, C.K., 1990, "Pervaporation Separation of Aqueous Mixtures Using Cross-Linked Poly(Vinyl Alcohol) (Pva) .2. Permeation of Ethanol Water Mixtures", ***Journal of Membrane Science***, v.51, n.3, pp.273-292.

HUANG, Y.H., LU, J., XIAO, C.B., 2007, "Thermal and Mechanical Properties of Cationic Guar Gum/Poly(acrylic acid) Hydrogel Membranes", ***polymer Degradation and Stability***, v.92, n.6, pp.1072-1081.

HYDER, M.N., HUANG, R.Y.M, CHEN, P.,2008, “Effect of Selective Layer Thickness on Pervaporation of Composite Poly(vinyl alcohol)-Poly(sulfone) Membranes”, ***Journal of Membrane Science***, v.318, n.1-2, pp.387-396.

ISIKLAN, N., SANLI, O., 2005, “Separation Characteristics of Acetic Acid-Water Mixtures by Pervaporation Using Poly(vinyl alcohol) Membranes Modified with Malic Acid”, ***Chemical Engineering and Processing***, v.44, n.9, pp.1019-1027.

ITO, A., SATO, M., ANMA, T., 1997, “Permeability of CO2 Through Chitosan Membrane Swollen by Water Vapor in Feed Gas”, ***Angewandte Makromolekulare Chemie***, v.248, n.1, pp.85-94.

JI, W.C., SIKDAR, S.K., HWANG, S.-T., 1994, “Modeling of Multicomponent Pervaporation for Removal of Volatile Organic-Compounds from Water”, ***Journal of Membrane Science***, v.93, n.1, pp.1-19.

JIRARATANANON, R., CHANACHAI, A., HUANG, R.Y.M., *et al.,* 2000a, “Pervaporation Dehydration of Ethanol-Water Mixtures with Chitosan/Hydroxyethylcellulose (CS/HEC) Composite Membranes I. Effect of Operating Conditions”, ***Journal of Membrane Science,*** v.195, n.2, pp.143-151.

JIRARATANANON, R., CHANACHAI, A., HUANG, R.Y.M., 2000b, “Pervaporation Dehydration of Ethanol-Water Mixtures with Chitosan/Hydroxyethylcellulose (CS/HEC) Composite Membranes II. Analysis of Mass Transport”, ***Journal of Membrane Science,*** v.199, n.1-2, pp.211-222.

KALYANI, S., SMITHA, B., SRIDHAR, S., 2006, “Separation of Ethanol–Water Mixtures by Pervaporation Using Sodium Alginate/Poly(Vinyl Pyrrolidone) Blend Membrane Crosslinked with Phosphoric Acid”, ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v. 45, n.26, pp. 9088-9095.

KANG, Y.S., LEE, S.W., KIM, U.Y., *et al.*, 1990, “Pervaporation of Water Ethanol Mixtures Through Cross-Linked and Surface-Modified Poly(Vinyl Alcohol) Membrane”, v.51, n.1-2, pp.215-226.

KIM, M.J., PARK, Y.I., YOUM, K.H., *et al*, 2004, “Gas Permeation Through Water-Swollen Polysaccharide/Poly(Vinvl Alcohol) Membranes”, ***Journal of Applied Polymer Science***, v.91, n.5, pp.3225-3232.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., KROSCHWITZ, J., HOWE-GRANT, M., 2007 ***Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology***. 5 ed. New York, Wiley.

KOVAL, C.A., SPONTARELLI, T., NOBLE, R.D., 1989, "Styrene Ethylbenzene Separation Using Facilitated Transport Through Perfluorosulfonate Ionomer Membranes", ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v.28, n.7, pp.1020-1024.

KOVAL, C.A., SPONTARELLI, T., THOEN, P., *et al*., 1992, "Swelling and Thickness Effects on The Separation of Styrene and Ethylbenzene Based on Facilitated Transport Through Ionomer Membranes", ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v.31, n.4, pp.1116-1122.

KRAJEWSKA, B., 2001, "Diffusional Properties of Chitosan Hydrogel Membranes", ***Journal of Chemical Technology and Biotechnology***, v.76, n.6, pp.636-642.

KRAJEWSKA, B., 2005, "Membrane-Based Processes Performed with Use of Chitin/Chitosan Materials", ***Separation and Purification Technology***, v.41, n.3, pp.305-312.

KRUMOVA, M., LOPEZ, D., BENAVENTE, R., *et al.*, 2000, "Effect of Crosslinking on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol)", ***Polymer***, v.41, n.26, 9265-9272.

KUMAR, M.N.V.R., 2000 "A Review of Chitin and Chitoasn Applications", ***Reactive & Functional Polymers***, v.46, n.1, pp.1-27.

KURKURI, M.D., TOTI, U.S., AMINABHAVI, T.M., 2002, "Syntheses and Characterization of Blend Membranes of Sodium Alginate and Poly(Vinyl Alcohol) for the Pervaporation Separation of Water + Isopropanol Mixtures", ***Journal of Applied Polymer Science,*** v. 86, n.14, pp. 3642-3651.

LEE, C.H., HONG, W.H., 1997, "Influence of Different Degrees of Hydrolysis of Poly(Vinyl Alcohol) Membrane on Transport Properties in Pervaporation of IPA/Water Mixture", ***Journal of Membrane Science***, v.135, n.2, pp.187-193.

LEE, Y.M., NAM, S.Y., WOO, D.J., 1997, "Pervaporation of Ionically Surface Crosslinked Chitosan Composite Membranes for Water-Alcohol Mixtures", ***Journal of Membrane Science***, v.133, n.1, pp.103-110.

LIANG, L., RUCKENSTEIN, E., 1995, “Polyvinyl Alcohol-Polyacrylamide Interpenetrating Polymer Network Membranes and their Pervaporation Characteristics for Ethanol-Water Mixtures”, ***Journal of Membrane Science***, v.106, n.1-2, pp.167-182.

LIM, L.Y., KHOR, E., LING, C.E., 1999, “Effects of Dry Heat and Saturated Steam on the Physical Properties of Chitosan”, ***Journal of Biomedical Materials Research***, v.48, n.2, pp.111-116.

LIN, W.C., LIU, T.Y., YANG, M.C., 2004, “Hemocompatibility of Polyacrylonitrile Dialysis Membrane Immobilized with Chitosan and Heparin Conjugate”, ***Biomaterials***, v.25, n.10, pp.1947-1957.

LIU, L., CHAKMA, A., FENG, X.S., 2008, “Gas Permeation Through Water-Swollen Hydrogel Membranes”, ***Journal of Membrane Science***, v.310, n.1-2, pp.66-75.

LOPES, L.M.A., 1989, *Caracterização Viscométrica de Misturas das Gomas Xantana e Guar.* Dissetação de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MA, X.D., PAWLIK, M., 2007, “Intrinsic Viscosities and Huggins Constants of Guar Gum in Alkali Metal Chloride Solutions”, ***Carbohydrate Polymers,*** v.70, n.1, pp.15-24.

MACKNIGHT, W.J., KARASZ, F.E., FRIED, J.R., 1978, “Solid State Transition Behaviour of Blends.” In: *Polymer Blends*, New York Academic Press, pp.185-242.

MADAENI, S.S., RAFIEE, E., SEYEDZADEH, Z., *et al.,* 2009, “Effect of Dodeca-Tungstophosphric Acid on Morphology and Performance of Polyvinyl Alcohol Membrane for Gas Separation”, ***Journal of Applied Polymer Science***, v.114, n.1, pp.484-490.

MANSUR, H.S., COSTA, E.D., MANSUR, A.A.P., *et al.*, 2009, “Cytocompatibility Evaluation in Cell-culture Systems of Chemically Crosslinked Chitosan/PVA Hydrogels”, ***Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems***, v.29, n.5, pp.1574-1583.

MANSUR, H.S., SADAHIRA, C.M., SOUZA, A.N., *et al.,* 2008, “FTIR Spectroscopy Characterization of Poly (vinyl alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Gglutaraldehyde”, ***Materials Science & Engineering C-Biomimetic And Supramolecular Systems***, v.28, n.4, pp.539-548.

MASARU, M., REIKICHI, I., SEIICH, M., et al., 1985, "Chitosan Membranes for Separation of Water-Ethanol by Pervaporation", ***Gov. Ind. Inst-Osaka Ikeda***, v. 42, pp. 139–142.

MATSUDA, M., KAMIZAWA, C., KOBAYASHI, R., 1988, "Preparation of Chitosan and Modified Chitosan Membranes for Ultrafiltration and Dialysis and Determination of Membrane Properties", ***Natl. Chem. Lab. Industry***, v. 45, pp. 597–603.

MOCHIZUKI, A., SATO, Y., OGAWARA, H., et al., 1989, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixtures Through Polysaccharide Membranes. II. Permselectivity of Neutralized Chitosan Membrane", ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 37, n.12, pp.375–3384.

MOCHIZUKI, A., AMIYA, S., SATO, Y., et al., 1990, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixtures Through Polysaccharide Membranes, IV. The Relationships Between the Permselectivity of Alginic Acid Membrane and its Solid-State Structure", ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 40, n. 3-4, pp. 385–400.

MOON, G.Y., 2000, *Synthesis and Preparation of Polysaccharide Based Membranes for the Pervaporation Separation of Liquid Mixture Systems of Industrial Interest*. D.Sc. thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

MUSALE, D.A., KUMARI, A., PLEIZIER, G., 1999, "Formation and Characterization of Poly(acrylonitrile)/Chitosan Composite Ultrafiltration Membranes",***Journal of Membrane Science***, v.154, n.2, pp.163-173.

MIYAZAWA, T., FUNAZUKURI, T., 2006, "Noncatalytic Hydrolysis of Guar Gum under Hydrothermal Conditions", ***Carbohydrate Research***, v.341, n.7, pp.870-877.

NAM, S.Y., LEE, Y.M., 1999, "Pervaporation of Ethylene Glycol-Water Mixtures I. Pervaporation Performance of Surface Crosslinked Chitosan Membranes", ***Journal of Membrane Science,*** v.153, n.2, pp.155-162.

NATTORP, A., GRAF, M., SPUHLER, C., *et al.,* 1999, "Model for Random Hydrolysis and end Degradation of Linear Polysaccharides: Application to the Thermal Treatment of Mannan in Solution", ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v.38, n.8, pp.2919-2926.

NAWAWI, M.G.M., 1997, *Pervaporation Dehydration of Isopropanol-Water Systems Using Chitosan Membranes*. D.Sc. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.

NAWAWI, M.G.M., HUANG, R.Y.M, 1997, "Pervaporation Dehydration of Isopropanol with Chitosan Membranes", ***Journal of Membrane Science***, v.124, n.1, pp.53-62.

NISHI, T., WANG, T.T., 1975, "Melting-Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(Vinylidene Fluoride) Poly(Methyl Methacrylate) Mixtures", ***Macromolecules***, v.8, n.6, pp.909-915.

NGUYEN, T.Q., NOBE, K., 1987, "Extraction of Organic Contaminants in Aqueous-Solutions by Pervaporation", ***Journal of Membrane Science***, v.30, n.1, pp.11-22.

NOBREGA, R., HABERT, A.C., GARCIA, M.E.F., *et al.,* 1988, "Separation of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation through Polyvinylalcohol Membranes". In: *Proceedings of Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, pp. 326-337, Nancy.

OKAMOTO, K., BUTSUEN, A., TSURU, S., *et al.*, 1987, "Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures through Poly-dimethylsiloxane Block-Copolymer Membranes", ***Polymer Journal***, v.19, n.6, pp.747-756.

PESSOA, L.T.G., 1983, *Membranas de Poliuretano para o Fracionamento de Misturas de Etanol e Água por Pervaporação*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PRAPTOWIDODO, V.S., 2005, "Influence of Swelling on Water Transport Through PVA-Based Membrane", ***Journal of Molecular Structure***, v.739, n.1-3, pp.207-212.

RAFIK, M., MAS, A., GUIMON, M.F., *et al.*, 2003, "Plasma-Modified Poly(Vinyl Alcohol) Membranes for the Dehydration of Ethanol", ***Polymer International***, v.52, n.7, pp.1222-1229.

RAMOS, G.M., 2008, *Fibras Ocas Compostas para Osmose Inversa e Nanofiltração Baseadas em Poli(álcool vinílico) com Resistência a Agentes Oxidantes e Incrustações Orgânicas*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RAO, K., SUBHA, M.C.S., SAIRAM, M., et al., 2007 "Blend membranes of chitosan and poly(vinyl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran", ***Journal of Applied Polymer Science***, v.103, n.3, pp. 1918-1926.

REHM, H.–J, REED, G., 1996, "Ethanol – Potential Source of Energy and Chemical Products". In: Biotechnology, v.6, VCH Verlagsgesellschaft mbH, pp. 121-203.

RODRIGUEZ, F., COHEN, C., OBER, C.K. *et al.*, 2003, ***Principles of Polymer Systems***. 5 ed. New York, Taylor & Francis.

ROJAS, E.G.A., 1999, Galactomananas de Fontes Não-Tradicionais e sua Utilização em Misturas. Tese de D.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ROSSI, S.R., BORGES, C.P., 2009, "Fibra Oca Anisotrópica Composta para Remoção de Etanol de Biorreatores". In: *Anais do SIMPAM 2009*, Rio de Janeiro.

RUCKENSTEIN, E., LIANG, L., 1996, "Pervaporation of Ethanol-Water Mixtures Through Polyvinyl Alcohol-Polyacrylamide Interpenetrating Polymer Network Membranes Unsupported and Supported on Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes: a Comparison", v.110, n.1, pp.99-107.

SANDOLO, C., MATRICARDI, P., ALHAIQUE, F., *et al.,* 2009, "Effect of Temperature and Cross-Linking Density on Rheology of Chemical Cross-Linked Guar Gum at the Gel Point", ***Food Hydrocolloids***, v.23, n.1, pp.210-220.

SANTOS, J.E., SOARES, J.P, DOCKAL, E.R., *et al.,* 2003, "Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens", ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v..13,n.4, pp.242-249.

SASHINA, E.S., VNUCHKIN, A.V., NOVOSELOV, N.P., 2006, "A Study of the Thermodynamics of Chitosan Interaction with Polyvinyl Alcohol and Polyethylene Oxide by Differential Scanning Calorimetry", ***Russian Journal of Applied Chemistry***, v.79, n.10, pp.1643-1646.

SHAO, P., HUANG, R.Y.M, 2007, "Polymeric membrane pervaporation", ***Journal of Membrane Science***, v. 287, n.2, pp. 162-179.

SHEPHERD, A.G., 2000, *Projeto, Construção e Avaliação de Módulos de Fibras-ocas para Recuperação por Pervaporação de Aromas de Suco de Laranja*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SHIEH, J.J., HUANG, R.Y.M., 1997, “Pervaporation with chitosan membranes, II. Blend membranes of chitosan and polyacrylic acid and comparison of homogeneous and composite membrane based on polyelectrolyte complexes of chitosan and polyacrylic acid for the separation of ethanol-water mixtures”, ***Journal of Membrane Science***, v.127, n.2, pp.185–202.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J., 2005, ***Spectrometric Identification of Organic Compounds***, 7ed., New York, John Wiley & Sons Inc.

SRIDHAR, S., SUSHEELA, G., MURTHY, G.S., *et al.,* 2003, “Pervaporation Performance of Deacetylated Chitosan Membrane in the Dehydration of Acetone”, ***Journal of Polymer Materials***, v.20, n.1, pp.9-15.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M., 2000, ***Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química***, 5ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.

SVANG-ARIYASKUL, A., HUANG, R.Y.M., DOUGLAS, R., et al., 2006, “Blended Chitosan and Polyvinyl Alcohol Membranes for the Pervaporation Dehydration of Isopropanol”, ***Journal of Membrane Science***, v. 280, n. 1-2, pp. 815-823.

TANIHARA, N., TANAKA, K., KITA, H., et al., 1994, “Pervaporation of Organic Liquid-Mixtures Through Membranes of Polyimides Containing Methyl-Substituted Phenylenediamine Moieties”, ***Journal of Membrane Science***, v. 95, n. 2, pp. 161-169

TANIHARA, UMEO, N., KAWABATA, T. et al., 1995, “Pervaporation of Organic Liquid-Mixtures Through Poly(Ether Imide) Segmented Copolymer Membranes”, ***Journal of Membrane Science***, v. 104, n. 1-2, pp. 181-192.

TIRAFERRI, A., CHEN, K.L., SETHI, R., *et al.,* 2008, “Reduced Aggregation and Sedimentation of Zero-Valent Iron Nanoparticles in the Presence of Guar Gum”***,*** ***Journal of Colloid and Interface Science***, v.324, n.1-2, pp.71-79.

TOFFEY, A., SAMARANAYAKE, G., FRAZIER, C.E., *et al.*, 1996, “Chitin Derivatives .1. Kinetics of the Heat-Induced Conversion of Chitosan to Chitin”, ***Journal of Applied Polymer Science ,*** v.60, n.1, pp.75-85.

TOTI, U.S., KARIDURAGANAVAR, M.Y., SOPPIMATH, K.S. *et al.*, 2002, “Sorption, Diffusion, and Pervaporation Separation of Water-acetic Acid Mixtures Through the

Blend Membranes of Sodium Alginate and Guar gum-grafted-polyacrylamide", ***Journal of Applied Polymer Science***, v.83, n.2, pp.259-272.

TOTI, U.S., AMINABHAVI, T.M., 2002, "Pervaporation Separation of Water-isopropyl Alcohol Mixtures with Blend Membranes of Sodium Alginate and Poly(Acrylamide)-grafted guar-gum", ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 85, n.9, (Jun), pp. 2014-2024.

TSAI, H.S, CHEN, W.H., KUO, C.Y., *et al.,* 2008, "Study on the Pervaporation Performance and Long-Term Stability of Aqueous Iso-Propanol Solution through Chitosan/Polyacrylonitrile Hollow Fiber Membrane", ***Journal of Membrane Science***, v.309, n.1-2, pp.146-155.

UNICA, *"Produção de etanol do Brasil"*, 2010. Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em: 24 jan. 2010, 23:25.

URAGAMI, T., SAITO, M., 1989, "Studies on Synthesis And Permeabilities of Special Polymer Membranes. 68. Analysis of Permeation and Separation Characteristics and New Technique for Separation of Aqueous Alcoholic Solutions Through Alginic Acid Membranes", ***Separation Science and Technoogy***, v.24, n.7-8, pp. 541–554.

URAGAMI, T., TAKIGAWA, K., 1990, "Permeation and Separation Characteristics of Ethanol Water Mixtures Through Chitosan Derivative Membranes by Pervaporation and Evapomeation", ***Polymer***, v.31, n.4, pp.668-672.

VARLEY, R.J., GROTH, A.M., LEONG, K.H., 2008, "Preparation and Characterisation of Polyamide-Polyimide Organoclay Nanocomposites", ***Polymer International***, v.57, n.4, pp.618-625.

WANG, W.B., WANG, A.Q., 2009, "Preparation, Characterization and Properties of Superabsorbent Nanocomposites Bbased on Natural Guar Gum and Modified Rectorite", ***Carbohydrate Polymers,*** v.77, n.4, pp.891-897.

WANG, T., TURHAN, M., GUNASEKARAN, S., 2004, "Selected Properties of pH-Sensitive, Biodegradable Chitosan–poly(vinyl alcohol) Hydrogel", ***Polymer International***, v.53, n.7, pp.911-918.

WANG, X.F., FANG, D.F., YOON, K., *et al.,* 2006, "High Performance Ultrafiltration Composite Membranes Based on Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogel Coating on Crosslinked

Nanofibrous Poly(Vinyl Alcohol) Scaffold", ***Journal of Membrane Science***, v.278, n.1-2, pp.261-268.

WATANABE, K., KYO, S., 1992, "Pervaporation Performance of Hollow-Fiber Chitosan-Polyacrylonitrile Composite Membrane in Dehydration of Ethanol", ***Journal of Chemical Engineering of Japan***, v.25, n.1, pp.17-21.

WIJMANS, J.G., BAKER, R.W., 1995, "The Solution-Diffusion Model – A Review", ***Journal of Membrane Science***, v.107, n.1-2, pp.1-21.

WU, L.G., ZHU, C.L., LIU, M., 1994a, "Study of a New Pervaporation Membrane. 1. Preparation and Characteristics of the New Membrane", ***Journal of Membrane Science***, v.90, n.3, pp.199-205.

WU, L.G., ZHU, C.L., LIU, M., 1994b, "Study of a New Pervaporation Membrane. 2. Performance-Test and Analysis of the New Membrane", ***Journal of Membrane Science***, v.90, n.3, pp.207-212.

XIAO, S.D., FENG, X.S., HUANG, R.Y.M., 2007, "Trimesoyl Chloride Crosslinked Chitosan Membranes for CO_2/N_2 Separation and Pervaporation Dehydration of Isopropanol", ***Journal of Membrane Science***, v.306, n.1-2, pp.36-46.

XIAO, S.D., HUANG, R.Y.M., FENG, X.S., 2006, "Preparation and Properties of Trimesoyl Chloride Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol", ***Journal of Membrane Science***, v.286, n.1-2, pp.146-150.

YANG, G., ZHANG, L., PENG, T., 2000, "Effects of Ca2+ bridge crosslinking on structure and PV of cellulose/alginate blend membranes", ***Journal of Membrane Science***, v.175, n.1, pp. 53-60.

YANG, T., ZALL, R.R., 1984, "Chitosan Membranes for Reverse-Osmosis Application", ***Journal of Food Science***, v.49, n.1, pp.91-93.

YEOM, C.K., JEGAL, J.G., LEE, K.H., 1996, "Characterization of Relaxation Phenomena and Permeating Behavior in Sodium Alginate Membrane During Pervaporation Separation of Ethanol-Water Mixtures", ***Journal of Applied Polymer Science***, v.62, n.10, pp.1561–1576.

YEOM, C.K., KIM, C.U., KIM, B.S., *et al.*, 1998, “Recovery of Anionic Surfactant by RO Process. Part I. Preparation of Polyelectrolyte-Complex Anionic Membrane”, v.143, n.1-2, pp.207-218.

YEOM, C.K., LEE, K.H., 1997, “Vapor permeation of ethanol-water mixtures using sodium alginate membrane with crosslinking gradient structure”, Journal of Membrane Science, v.135, n.2, (Nov), pp. 225–235.

YEOM, C.K., LEE, S.H., LEE, J.M., 2000, “Effect of the Ionic Characteristics of Charged Membranes on the Permeation of Anionic Solutes In Reverse Osmosis”, ***Journal of Membrane Science***, v.169, n.2, pp.237-247.

YOON, K., KIM, K., WANG, X.F., *et al.*, 2006, “High Flux Ultrafiltration Membranes Based on Electrospun Nanofibrous PAN Scaffolds and Chitosan Coating”, ***Polymer***, v.47, n.7, pp.2434-2441.

ZHANG, L., ZHOU, D., WANG, H., et al, 1997, “Ion-Exchange Membranes from Blends of Cellulose Cuoxam with Alginate”, ***Journal of Membrane Science***, v.124, n.2, pp. 195-201.

ZHANG, S.M., DRIOLI, E., 1995, “Pervaporation Membranes”, ***Separation Science and Technology,*** v.30, n.1, pp.1-31.

ZHANG, W., LI, G.W., FANG, Y.J., *et al.,* 2007, “Maleic Anhydride Surface-Modification of Crosslinked Chitosan Membrane and its Pervaporation Performance”, ***Journal of Membrane Science***, v.295, n.1-2, pp.130-138.

Anexo A. Utilização do coeficiente de permeabilidade para avaliação de membranas no processo de pervaporação

A utilização da permeabilidade da membrana permite que resultados obtidos sob diferentes condições de operação possam ser comparados (BAKER, 2004). Deve se destacar que trabalhos na literatura que analisam o desempenho de membranas de pervaporação através da permeabilidade são escassos (ZHANG e DRIOLI, 1995 e BAKER *et al.*, 2010). Um dos motivos para os trabalhos continuarem a apresentar resultados em função da seletividade e fluxo de permeado seria a dificuldade em obter as pressões de vapor parciais dos componentes da alimentação. No entanto, com os recursos computacionais disponíveis atualmente, o cálculo das pressões de vapor parciais se torna uma tarefa fácil. Simuladores de processos como HYSYS, Chemcad e o brasileiro EMSO, permitem a predição de dados do equilíbrio líquido-vapor utilizando diferentes equações de estado. Além disto, compilações como DECHEMA (GMEHLING e ONKEN, 1977), disponibilizam dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor para diferentes sistemas. Parâmetros de modelos para cálculo da energia livre de Gibbs em excesso como as equações de Wilson, NRTL e o UNIFAC também estão disponíveis nesta compilação.

Neste trabalho foi utilizado o modelo UNIFAC, implementado nas linguagens de programação C/C++ (FERNANDES e OURIQUE, 2005), para cálculo da energia livre de Gibbs em excesso. Este modelo se baseia no conceito de composição local proposto por Wilson em 1964 e a energia em excesso (G^E) é dada pela relação entre um termo combinatorial (g^C), que leva em conta parâmetros de substâncias puras e outro residual (g^R), com parâmetros binários para os pares das moléculas (SMITH *et al.*, 2000):

$$g \equiv G^E / RT = g^C + g^R \qquad \text{Equação A. 1}$$

O coeficiente de atividade (γ_i) é uma propriedade parcial em relação a G^E / RT:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$ Equação A. 2

Em que:

n_i e n_j = número de moles das espécies “i” e “j“ respectivamente;

R = constante universal dos gases; P = pressão e T = temperatura.

Aplicando a Equação A. 1 na Equação A. 2 obtém-se:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$ Equação A. 3

Os coeficientes de atividade são obtidos a partir de contribuições de grupos que fazem parte das moléculas de uma solução. As equações para implementação do método UNIFAC são encontradas com mais detalhes em SMITH *et al.* (2000).

Neste anexo são apresentadas as permeabilidades calculadas para três diferentes membranas da literatura: membrana de PVA hidrofílica (HUANG e YEOM, 1990); membrana de quitosana hidrofílica (MOCHIZUKI *et al.*, 1989) e membrana de poliuretano organofílica (CUNHA *et al.*, 1999). As duas primeiras retiram água de soluções alcoólicas, enquanto que na última o benzeno é retirado preferencialmente no permeado da pervaporação de misturas benzeno/hexano. Analisou-se o efeito da variação da composição de alimentação e da temperatura nas permeabilidades destas membranas. Os resultados obtidos foram comparados com a forma tradicional de apresentação dos resultados de pervaporação: fluxo total de permeado e seletividade. Os cálculos da permeabilidade foram realizados com o programa *Mathcad*® (MathCad 14 – PTC). Os resultados são apresentados na Figura A. 1 a Figura A. 12.

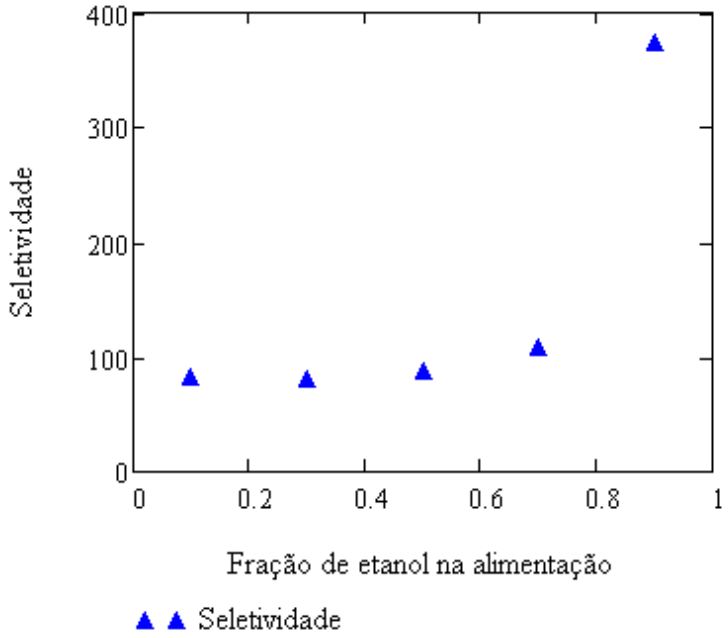


Figura A. 1: Variação da seletividade com a composição mássica de alimentação. Mistura etanol/água, T=45°C. Dados de HUANG e YEOM (1990).

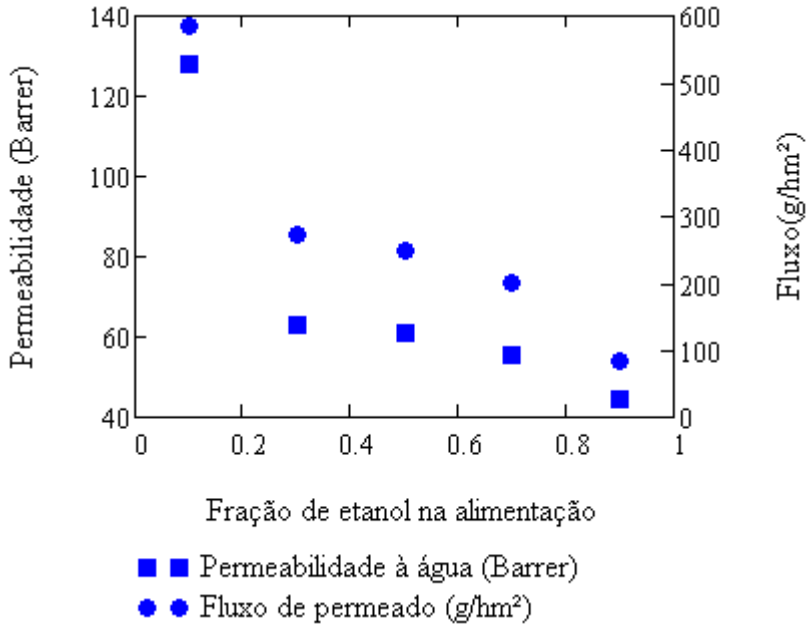


Figura A. 2: Variação da permeabilidade da água e do fluxo de permeado com a composição de alimentação. Mistura etanol/água, T=45°C. Dados de HUANG e YEOM (1990).

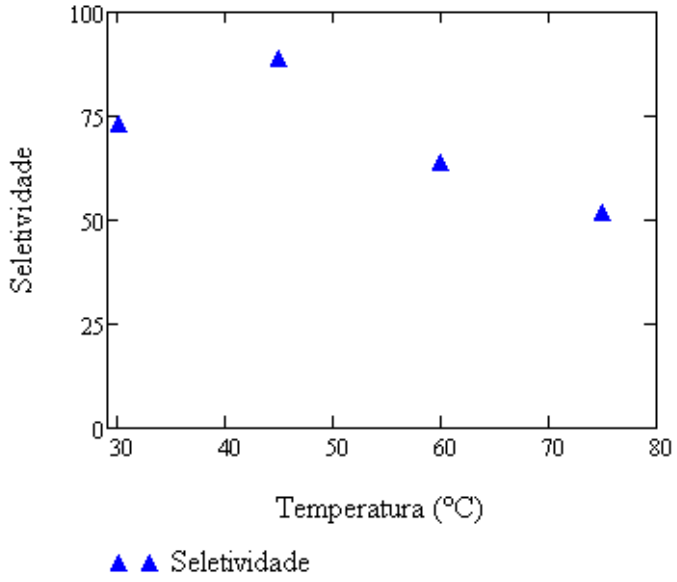


Figura A. 3: Variação da seletividade com a temperatura. Fração mássica de etanol = 0,5. Dados de HUANG e YEOM (1990).

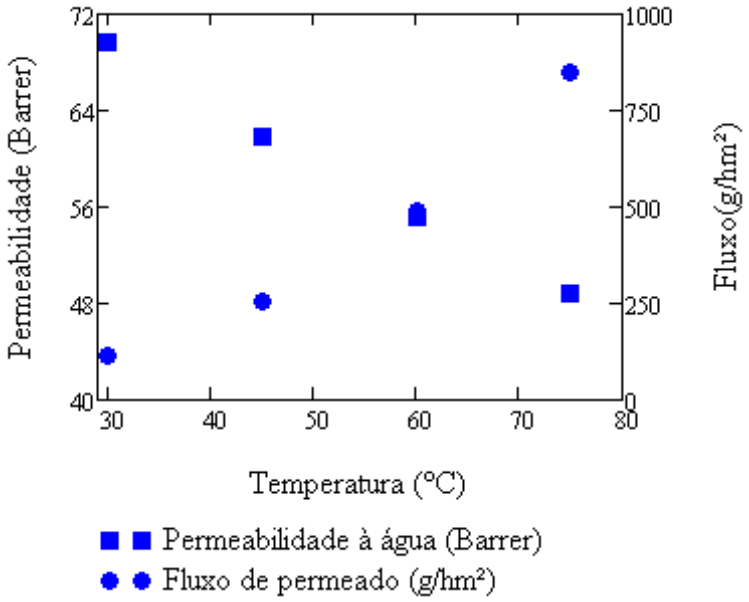


Figura A. 4: Variação da permeabilidade da água e fluxo de permeado com a temperatura. Fração de etanol = 0,5. Dados de HUANG e YEOM (1990).

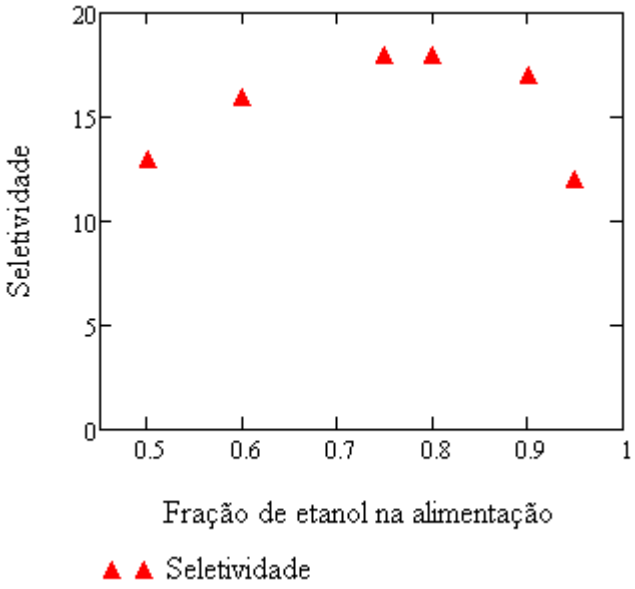


Figura A. 5: Variação da seletividade com a composição de alimentação. T=60°C. Dados de MOCHIZUKI *et al.* (1990).

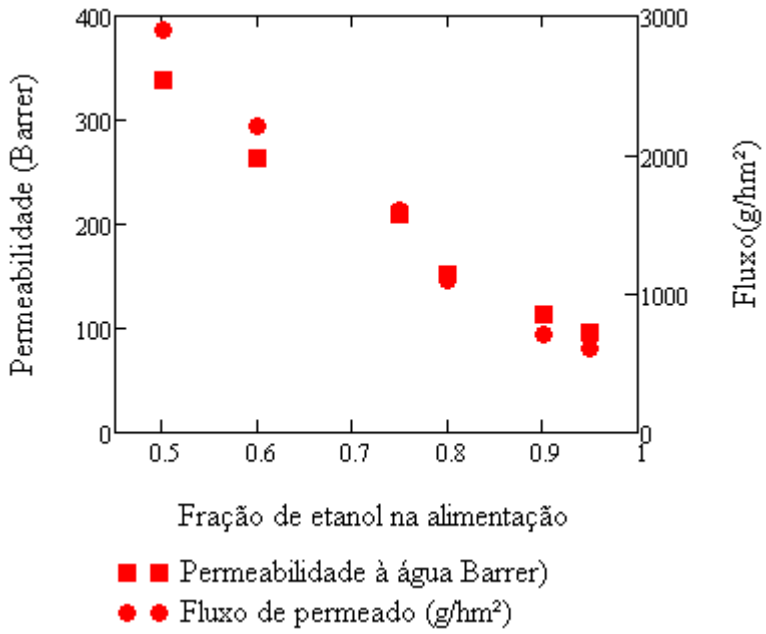


Figura A. 6: Variação da permeabilidade da água e fluxo de permeado com a composição de alimentação. Mistura etanol/água, T=60°C. Dados de MOCHIZUKI *et al.* (1990).

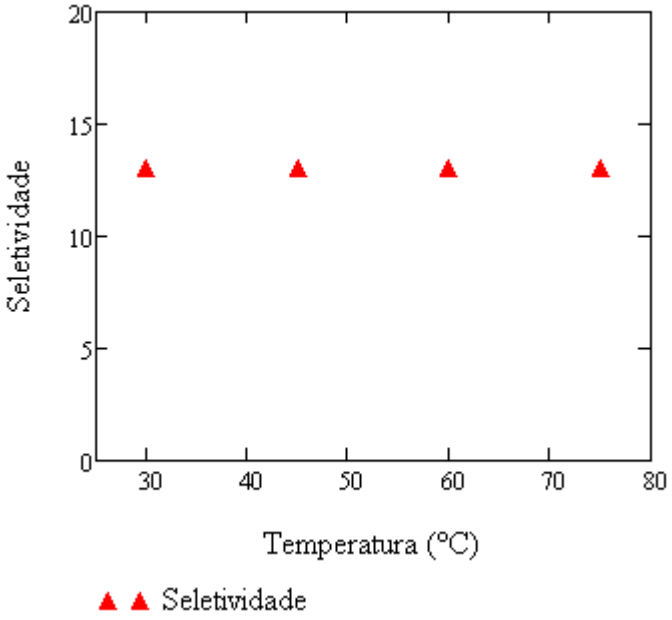


Figura A. 7: Variação da seletividade com a temperatura. Fração mássica de etanol = 0,5. Dados de MOCHIZUKI *et al.* (1990).

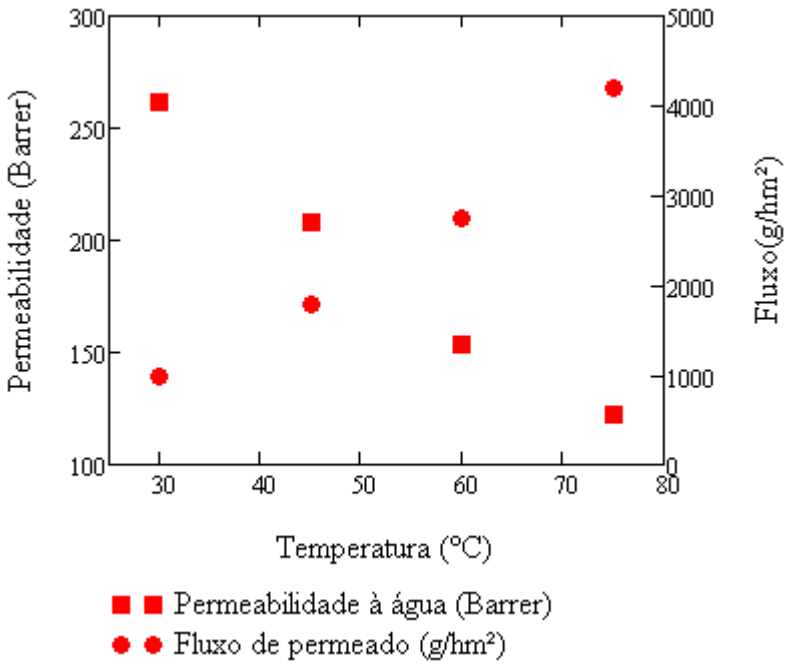


Figura A. 8: Variação da permeabilidade da água e fluxo de permeado com a temperatura. Fração mássica de etanol = 0,5. Dados de MOCHIZUKI *et al.* (1990).

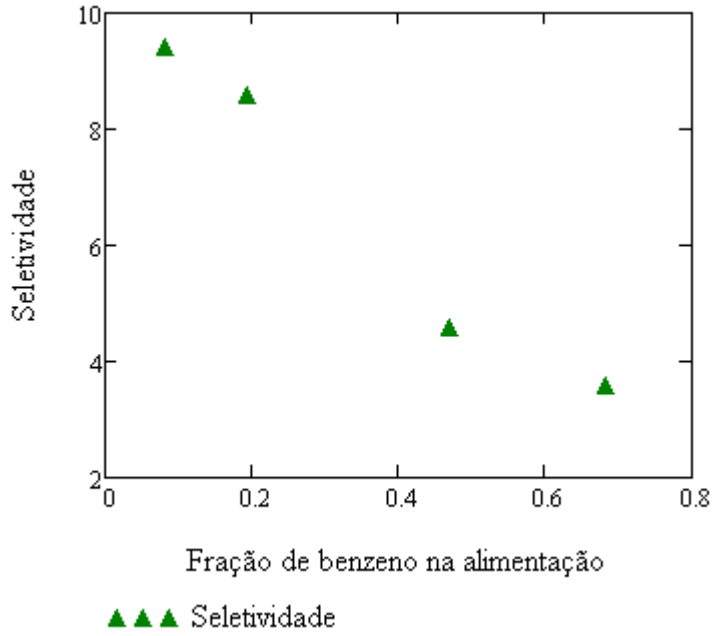


Figura A. 9: Variação da seletividade com a composição de alimentação. T=25°C. Dados de CUNHA *et al.* (1999).

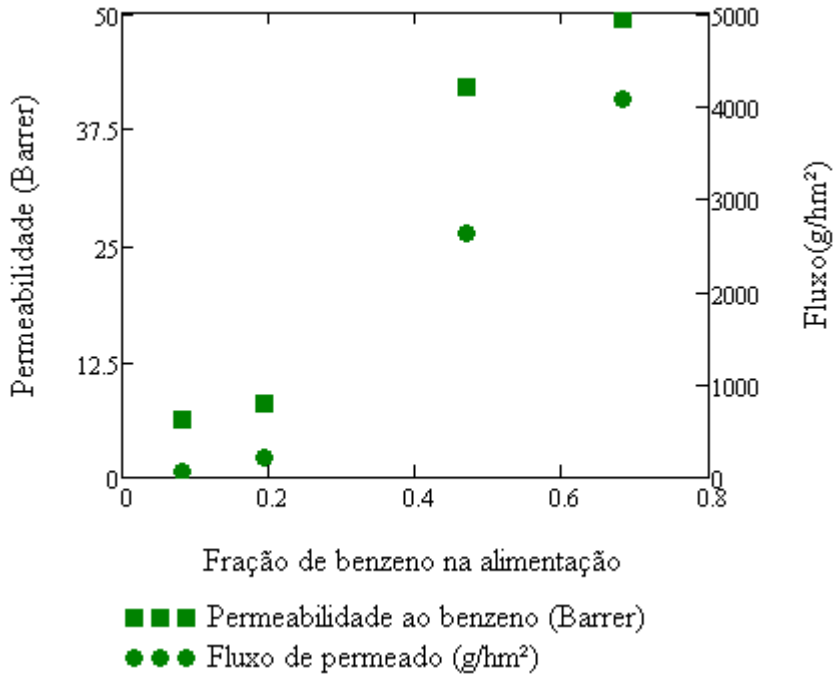


Figura A. 10: Variação da permeabilidade do benzeno e fluxo de permeado com a composição de alimentação. Mistura benzeno/hexano, T=25°C. Dados de CUNHA *et al.* (1999).

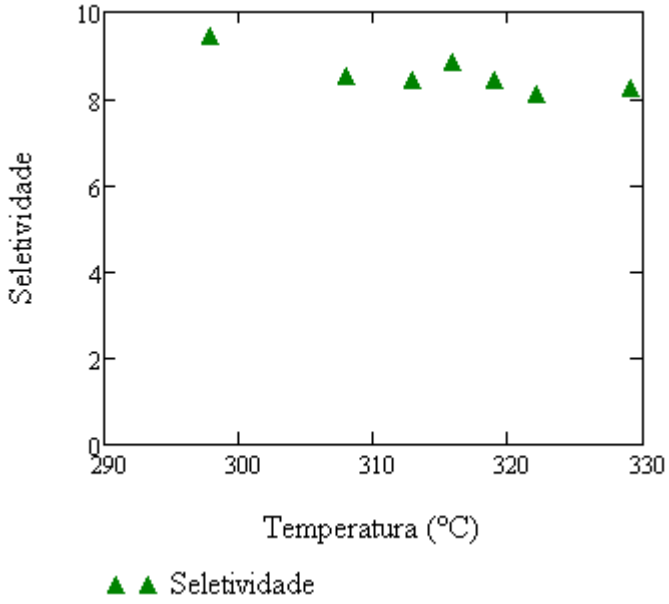


Figura A. 11: Variação da seletividade com a temperatura. Fração de benzeno = 0,08. Dados de CUNHA *et al.* (1999).

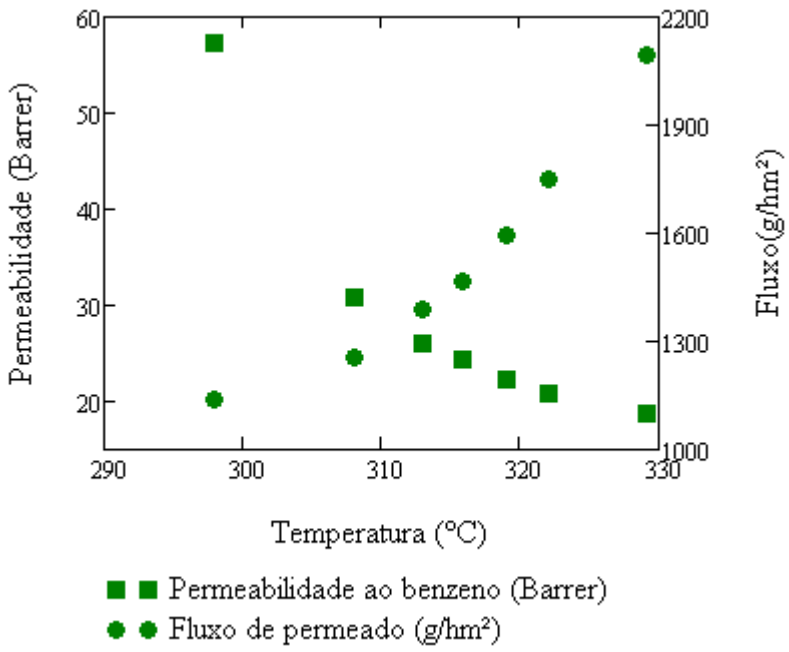


Figura A. 12: Variação da permeabilidade do benzeno e fluxo de permeado com a temperatura. Fração mássica de benzeno = 0,08. Dados de CUNHA *et al.* (1999).

Variando-se a composição de alimentação, mantendo-se a temperatura constante, observa-se na Figura A. 2, Figura A. 6 e Figura A. 10 que as permeabilidades e fluxos de permeado, tiveram o mesmo comportamento. Entretanto, na Figura A. 4, Figura A. 8 e Figura A. 12, com a composição de alimentação fixa e variando a temperatura, as permeabilidades e fluxos de permeado tiveram tendências opostas. Este comportamento também foi observado em membranas de quitosana hidrofílicas (ZHANG e DRIOLI, 1995) e em membranas seletivas a tolueno de sistemas tolueno/etanol (BAKER *et al.*, 2010).

Conforme discutido no item “4.2.4 - Ensaios de pervaporação”, o aumento do fluxo de permeado com o aumento da temperatura está relacionado com o aumento das pressões de vapor parciais dos componentes de alimentação. Como a difusão é favorecida pelo aumento da temperatura, a diminuição da permeabilidade com o aumento da temperatura indica que a sorção é exotérmica e tem um efeito mais significativo do que o da difusão.

A seguir é mostrado o cálculo da permeabilidade para a membrana de PVA hidrofílica de HUANG e YEOM (1990) no programa *Mathcad*®.

Huang e Yeom, JMS, 51 (1990) 273-292
PVA reticulado com ácido âmico

Figura 6: Temperatura varia
XEtOH=50%

$l := 41 \cdot 10^{-6}$ Espessura da membrana(m)

$Ppermeado := 666.61195$ Pressão do permeado (Pa)

$A := 4.6543$

$B := 1435.264$ Parâmetros de Antoine p/ água

$C := -64.848$

$T := \begin{pmatrix} 30 \\ 45 \\ 60 \\ 75 \end{pmatrix}$ Vetor de temperaturas (ºC)

$cont := 0..3$ Conversão das temperaturas para Kelvin

$T_{cont} := T_{cont} + 273.15$

$T = \begin{pmatrix} 303.15 \\ 318.15 \\ 333.15 \\ 348.15 \end{pmatrix}$ Vetor de temperaturas (Kelvin)

$Psat_{cont} := 10^{A-\frac{B}{T_{cont}+C}}$ Cálculo de Psat (Pa)

$Psat := Psat \cdot 10^{5}$

$Psat = \begin{pmatrix} 4.28 \times 10^{3} \\ 9.729 \times 10^{3} \\ 2.018 \times 10^{4} \\ 3.873 \times 10^{4} \end{pmatrix}$ Vetor de Psat (Pa)

$wEtOH := .5$ Fração mássica de etanol na alimentação

$J := \begin{pmatrix} 113 \\ 254 \\ 492 \\ 851 \end{pmatrix}$ Fluxo total de permeado(g/hm²)

$J := \frac{J}{1000 \cdot 3600}$ Conversão do fluxo total de permeado p/ (kg/s.m²)

$\alpha := \begin{pmatrix} 73 \\ 89 \\ 64 \\ 52 \end{pmatrix}$ Seletividade $\gamma agua := \begin{pmatrix} 1.2127 \\ 1.2086 \\ 1.2049 \\ 1.2015 \end{pmatrix}$ Coeficientes de atividade da água (UNIFAC)

cont := 0.. 3 Laço para cálculo da da fração mássica de água presente no permeado a partir da seletividade

wagua := 1 − wEtOH Fração mássica de água na alimentação

Chute:

$yagua_{cont} := .9$

Given

$$\frac{\frac{yagua}{1-yagua}}{\frac{wagua}{1-wagua}} = \alpha$$

n := Find(yagua)

yagua := n $yagua = \begin{pmatrix} 0.986 \\ 0.989 \\ 0.985 \\ 0.981 \end{pmatrix}$ Frações mássicas de água presentes no permeado

$Jagua_{cont} := J_{cont} \cdot yagua_{cont}$ Encontra o fluxo de água do permeado

$Jagua = \begin{pmatrix} 3.096 \times 10^{-5} \\ 6.977 \times 10^{-5} \\ 1.346 \times 10^{-4} \\ 2.319 \times 10^{-4} \end{pmatrix}$ Fluxo de água do permeado (kg/s.m²)

$$xagua := \frac{\frac{(1-wEtOH)\cdot 100}{18}}{\left[\frac{(1-wEtOH)\cdot 100}{18}\right] + \left(\frac{wEtOH\cdot 100}{46}\right)}$$

$xagua = 0.719$ Calcula a fração molar de água da alimentação

$$Pagua_{cont} := \frac{1\cdot Jagua_{cont}}{Psat_{cont}\cdot \gamma agua_{cont}\cdot xagua - Ppermeado}$$

Calcula a permeabilidade da membrana para água (kg/m*s*Pa)

$$Pagua = \begin{pmatrix} 4.144\times 10^{-13} \\ 3.675\times 10^{-13} \\ 3.283\times 10^{-13} \\ 2.901\times 10^{-13} \end{pmatrix}$$

Permeabilidade da membrana para água (kg/m*s*Pa)

$cont := 0..3$ Início da conversão da permeabilidade em Barrer

$$mol_{cont} := \frac{Pagua_{cont}\cdot 1000}{18}$$

Encontra o número de mols

$$V_{cont} := \frac{mol_{cont}\cdot 8.314\cdot 1000\cdot 273.15}{10^5}$$

Encontra o volume molar na CNTP

$$V = \begin{pmatrix} 5.228\times 10^{-10} \\ 4.636\times 10^{-10} \\ 4.141\times 10^{-10} \\ 3.659\times 10^{-10} \end{pmatrix}$$

$$Pbarrer_{cont} := \frac{V_{cont}\cdot 100}{10^4\cdot 0.0007500615613}\cdot 10^{10}$$

$$Pbarrer = \begin{pmatrix} 69.701 \\ 61.807 \\ 55.214 \\ 48.789 \end{pmatrix}$$

Anexo B. Tabela de resultados dos ensaios de pervaporação

Tabela B.1: Tabela de resultados dos ensaios de pervaporação

Membrana	XEtOH (Alimentação)	Xágua (Alimentação)	T(°C)	α	Yágua (Permeado)	J_{10} (g/hm^2)	Pvap parcial Água (mbar)	Pvap parcial Etanol (mbar)	γ Etanol	γ Água	P_{EtOH} (Barrer)	$P_{Água}$ (Barrer)
PVA100%T150t30	0,80	0,20	27,0	220	0,98	157	23,1	59,8	1,11	1,66	8,55E-02	31,15
PVA100%T150t30	0,74	0,26	26,0	127	0,98	101	24,6	51,5	1,17	1,54	7,87E-02	18,82
PVA100%T150t30	0,74	0,26	26,0	230	0,99	110	24,6	51,5	1,17	1,54	4,76E-02	20,59
PVA100%T150t30	0,95	0,05	40,0	841	0,98	18	19,6	159,4	1,01	2,21	4,62E-03	4,25
PVA100%T150t30	0,95	0,05	40,0	861	0,98	20	19,6	159,4	1,01	2,21	5,14E-03	4,84
PVA100%T150t30	0,95	0,05	60,0	786	0,98	24	53,6	417,5	1,01	2,24	2,43E-03	2,00
PVA100%T150t30	0,95	0,05	60,0	747	0,98	26	53,6	417,5	1,01	2,24	2,81E-03	2,20
CS100%T150t15	0,80	0,20	23,0	87	0,96	443	18,1	47,4	1,11	1,65	7,50E-01	109,13
CS100%T150t15	0,80	0,20	23,0	78	0,95	424	18,1	47,4	1,11	1,65	8,00E-01	103,98
CS100%T150t15	0,80	0,20	23,0	71	0,95	519	18,1	47,4	1,11	1,65	1,06E+00	126,49
CS100%T150t15	0,80	0,20	23,0	80	0,95	519	18,1	47,4	1,11	1,65	9,60E-01	127,20
CS100%T150t15	0,95	0,05	23,0	1028	0,98	19	7,2	62,4	1,01	2,16	1,00E-02	12,03
CS100%T150t15	0,95	0,05	23,0	1173	0,98	19	7,2	62,4	1,01	2,16	8,80E-03	12,06
CS100%T150t15	0,95	0,05	60,0	112	0,85	269	53,5	418,4	1,01	2,24	1,70E-01	20,05
CS100%T150t15	0,95	0,05	60,0	91	0,85	297	53,5	418,4	1,01	2,24	2,20E-01	21,44
CS100%T150t15	0,80	0,20	60,0	75	0,95	1440	130,4	321,3	1,12	1,66	4,10E-01	48,98
CS100%T150t15	0,80	0,20	60,0	85	0,95	1273	130,4	321,3	1,12	1,66	3,20E-01	43,58

Membrana	XEtOH (Alimentação)	Xágua (Alimentação)	T(°C)	α	Yágua (Permeado)	J_{10} (g/hm^2)	Pvap parcial Água (bar)	Pvap parcial Etanol (bar)	γ Etanol	γ Água	P_{EtOH} (Barrer)	$P_{Água}$ (Barrer)
CS9%T150t15	0,95	0,05	24,5			23						
CS9%T150t15	0,95	0,05	24,5			23						
CS9%T150t15	0,95	0,05	24,0			33						
CS9%T150t15	0,95	0,05	24,5	88	0,82	24	7,9	68,2	1,01	2,16	1,16E-01	11,77
CS9%T150t15	0,80	0,20	25,0	107	0,96	170	20,5	53,3	1,11	1,65	2,10E-01	37,31
CS9%T150t15	0,80	0,20	25,0	198	0,98	195	20,5	53,3	1,11	1,65	1,33E-01	43,55
CS9%T150t15	0,80	0,20	60,0	147	0,97	739	130,4	321,3	1,12	1,66	1,12E-01	25,77
CS9%T150t15	0,80	0,20	60,0	110	0,96	734	130,4	321,3	1,12	1,66	1,47E-01	25,39
CS9%T150t15	0,95	0,05	60,0	78	0,80	28	53,6	418,7	1,01	2,24	2,43E-02	1,99
CS9%T150t15	0,95	0,05	60,0	50	0,72	32	53,6	418,7	1,01	2,24	3,88E-02	2,03
CS9%T150t30	0,95	0,05	23,5	346	0,95	19	7,4	64,3	1,01	2,16	2,77E-02	11,14
CS9%T150t30	0,95	0,05	24,0			21						
CS9%T150t30	0,95	0,05	60,0			22						
CS9%T150t30	0,95	0,05	60,0	124	0,87	21	53,6	418,4	1,01	2,24	1,21E-02	1,58
CS9%T150t30	0,8	0,20	23,0	98	0,96	30	18,1	47,4	1,11	1,65	4,57E-02	7,49
CS9%T150t30	0,8	0,20	23,5	174	0,98	25	18,7	48,8	1,11	1,65	2,09E-02	6,04
CS9%T150t30	0,8	0,20	60,0	188	0,98	282	130,4	321,3	1,12	1,66	3,55E-02	9,90
CS9%T150t30	0,8	0,20	60,0	175	0,98	260	130,4	321,3	1,12	1,66	3,31E-02	9,12
CS9%T150t30	0,8	0,20	60,0	217	0,98	262	130,4	321,3	1,12	1,66	2,70E-02	9,21
GG6%T150t30	0,95	0,05	26,0	129	0,87	64	8,7	74,2	1,01	2,17	2,03E-01	30,16
GG6%T150t30	0,95	0,05	24,0			41						

Membrana	XEtOH (Alimentação)	Xágua (Alimentação)	T(°C)	α	Yágua (Permeado)	J (g/hm^2)
Fibras compostas (Módulo 1)	0,95	0,05	25,0	3	0,12	82
Fibras compostas (Módulo 1)	0,95	0,05	60,0	3	0,13	912
Fibras compostas (Módulo 1)	0,95	0,05	60,0	2	0,08	760
Fibras compostas (Módulo 1)	0,95	0,05	60,0	1	0,06	809
Fibras compostas (Módulo 2)	0,95	0,05	24,0	5	0,22	3408
Fibras compostas (Módulo 2)	0,95	0,05	24,0	4	0,19	3402
Fibras compostas (Módulo 2)	0,95	0,05	24,0	5	0,22	3923
Fibras compostas (Módulo 2)	0,95	0,05	60,0	4	0,17	6395

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo