

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE  
TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE DE PESQUISAS SOBRE A PERVAPORAÇÃO COMO MÉTODO DE  
SEPARAÇÃO DO ETANOL**

Gustavo Roberto Correa Salles

SÃO CARLOS

2024

# **ANÁLISE DE PESQUISAS SOBRE A PERVAPORAÇÃO COMO MÉTODO DE SEPARAÇÃO DO ETANOL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como um dos requisitos de obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química. Orientador: Prof. Dr. Diego Andrade Lemos

SÃO CARLOS  
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE  
TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA

**BANCA EXAMINADORA**

Trabalho de Graduação apresentado no dia 09 de setembro de 2024 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Diego Andrade Lemos, DEQ/ UFSCar

Convidado: Dr<sup>a</sup> Laura Lorena da Silva, Pesquisadora Visitante PRH39/ANP - DEQ/ UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Fabio Bentes Freire, DEQ/ UFSCar

## FICHA CATALOGRÁFICA

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela força, sabedoria e resiliência que me concedeu ao longo dessa jornada acadêmica. Sem Sua presença em minha vida, os desafios teriam sido muito mais difíceis de enfrentar.

À minha família, meu profundo e eterno agradecimento. Vocês sempre foram minha base, oferecendo-me apoio incondicional, amor e encorajamento em cada passo que dei. A paciência, compreensão e suporte de vocês foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao professor Diego Andrade Lemos, minha sincera gratidão pela orientação, dedicação e conhecimento compartilhado. Sua mentoria foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho, e sou imensamente grato por todas as contribuições que enriqueceram esta pesquisa. Seu compromisso com o ensino e com o desenvolvimento de seus alunos é inspirador, e me sinto privilegiado por ter tido a oportunidade de aprender com você.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse possível, o meu muito obrigado.

## RESUMO

A indústria química está enfrentando um de seus principais obstáculos atualmente, que é a busca por métodos sustentáveis e eficazes para lidar com a economia de energia. A pervaporação, por exemplo, tem surgido como uma tecnologia promissora, pois ela é capaz de diminuir de maneira substancial o gasto energético no que tange o procedimento de separação, inclusive na produção do etanol. O etanol, por sua vez, tem múltiplas aplicações, abrangendo desde combustíveis até a utilização como matéria-prima para a síntese de compostos como acetato de etila ou acetaldeído. Dado, portanto, à relevância do tema e o crescente investimento neste mercado, o objetivo da pesquisa foi analisar trabalhos encontrados na literatura sobre a separação de etanol utilizando a pervaporação, limitadas às pesquisas baseadas na separação de etanol através do processo de pervaporação com a utilização de membranas, híbridas ou mistas. O presente trabalho consistiu numa abordagem bibliográfica, analisando-se cinco estudos obtidos na literatura acadêmica: uma tese de pós-graduação, dois trabalhos de conclusão de curso e dois artigos técnico-científicos. Esta pesquisa buscou, tanto o que é comum quanto o que é particular em cada trabalho escolhido e o resultado final mostrou uma análise original em decorrência de um ou mais aspectos para os casos estudados. Todos os cinco trabalhos demonstram de maneiras distintas o aumento da eficácia do processo de pervaporação em comparação com métodos tradicionais de separação de etanol. Por fim, foram discutidos, dentre outros aspectos, o fato de técnicas alternativas permitirem novos cenários financeiros, a reticulação de diferentes tipos de membranas com uma ampla gama de materiais e a evidente possibilidade de se reduzir impactos ambientais.

**Palavras-chaves:** Pervaporação, membranas híbridas, membranas mistas, etanol

## **ABSTRACT**

The chemical industry is currently facing one of its main obstacles, which is the search for sustainable and effective methods to deal with energy savings. Pervaporation, for example, has emerged as a promising technology, as it is capable of substantially reducing energy expenditure in the separation procedure, including in the production of ethanol. Ethanol, which has multiple applications, ranging from fuels to its use as a raw material for the synthesis of compounds such as ethyl acetate or acetaldehyde. Given the relevance of the topic and the growing investment in this market, the objective of the research was to analyze studies found in the literature on the separation of ethanol using pervaporation, limited to studies based on the separation of ethanol through the pervaporation process using membranes, hybrid or mixed. This analysis consisted of a bibliographical approach, focusing on five studies found in the academic literature: one postgraduate thesis, two course conclusion papers and two technical- scientific articles. This research looked for both what is common and what is particular in each chosen study and the end result showed an original analysis as a result of one or more aspects for the cases studied. All five publications demonstrate in different ways the increased efficiency of the pervaporation process compared to traditional ethanol separation methods. Finally, it was discussed, among other aspects, the fact that alternative techniques allow for new financial scenarios, the cross-linking of different types of membranes with a wide range of materials and the obvious possibility of reducing environmental impacts.

**Keywords:** Pervaporation, hybrid membranes, composite membranes, ethanol

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração referente ao processo de separação por membranas (PSM).....	14
Figura 2 - Categorização das membranas conforme a morfologia.....	16
Figura 3 - Ilustração do corte transversal dos distintos modelos da morfologia de membranas .....	16
Figura 4 - Processos implementados na pervaporação para iniciar força motriz, vácuo e gás de arraste.....	20
Figura 5 - Ilustração do funcionamento de sorção-difusão no processo de pervaporação .....	21
Figura 6 - Polímeros hidrofóbicos mais comuns na fabricação de membranas empregadas no processo de pervaporação.....	32
Figura 7 - Produção de Etanol no Brasil .....	37
Figura 8 - Etapas de produção de etanol .....	38

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Vantagens dos sistemas de separação.....	15
Quadro 2 - Aspectos Gerais dos Trabalhos Seleccionados para o Estudo .....	46
Quadro 3 - Resumo das Comparações e Considerações sobre os Trabalhos Seleccionados para o Estudo. ....	49

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Resumo das características das principais técnicas que fazem uso de membranas.	17
Tabela 2 - Materiais empregados em membranas de pervaporação .....	30

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO .....	11
1.2	OBJETIVOS .....	13
1.2.1	<b>Objetivo Geral</b> .....	13
1.2.2	<b>Objetivo Específicos</b> .....	13
<b>2</b>	<b>CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
<b>3</b>	<b>PERVAPORAÇÃO</b> .....	19
3.1	TRANSPORTE DE MASSA ATRAVÉS DA MEMBRANA .....	23
3.2	VARIÁVEIS OPERACIONAIS QUE AFETAM O PROCESSO .....	25
3.3	CONCENTRAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO .....	25
3.4	PRESSÃO DO PERMEADO .....	26
3.5	TEMPERATURA .....	27
3.6	VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO .....	28
3.7	MEMBRANAS DE PERVAPORAÇÃO .....	28
3.8	MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA PERVAPORAÇÃO .....	30
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	34
4.1	O MÉTODO DE PESQUISA .....	34
4.2	ETAPAS DO ESTUDO .....	34
4.2.1	<b>Planejamento dos Casos</b> .....	35
4.2.2	<b>Coleta de Dados</b> .....	35
4.2.3	<b>Análise de Dados</b> .....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
5.1	PROCESSAMENTO DO ETANOL .....	37
5.2	MEMBRANAS HÍBRIDAS EM PROCESSO PERVAPORAÇÃO PARA ETANOL .....	39
5.2.1	<b>Detalhamento dos trabalhos escolhidos</b> .....	39
5.2.2	<b>Considerações e comentários sobre os trabalhos escolhidos</b> .....	46
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	51
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	53
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	54

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A indústria química está enfrentando um de seus principais obstáculos atualmente, que é a busca por métodos sustentáveis e eficazes para lidar com a economia de energia. Isso é motivado pela necessidade de enfrentar esse desafio e encontrar soluções que sejam benéficas tanto para o setor quanto para o meio ambiente. Ilustrando essa situação, mais de 30% (trinta por cento) do consumo energético do Brasil é atribuído à indústria nacional. Segundo Humphrey e Selbert (1992), 43% (quarenta e três por cento) da energia consumida por indústrias de processamento químico são gastos em processos de separação como destilação, extração e absorção. O que nem todos têm conhecimento é que processos de separação baseados em membranas usam 90% menos energia do que a destilação (Sholl e Lively, 2016). Nesse contexto, a pervaporação tem surgido como uma tecnologia promissora, pois ela é capaz de diminuir de maneira substancial o gasto energético no que tange o procedimento de separação. No que diz respeito ao cenário da produção de etanol altamente puro, por exemplo, a técnica de separação por meio de membranas é utilizada como uma alternativa à destilação fracionada. E não se pode deixar de mencionar que essa técnica também é aplicada na retenção nos compostos voláteis do aroma do café (Hernandes, 2015). No entanto, é importante ressaltar que a eficácia da técnica de pervaporação está intrinsecamente ligada à compatibilidade da membrana com os compostos particulares envolvidos no processo.

Os polímeros são os materiais mais comuns utilizados na produção dessas membranas. Porém, à medida que a permeabilidade aumenta, a seletividade dos polímeros diminui. Uma proposta promissora para se obter membranas com alta seletividade e permeabilidade é a criação de membranas de matriz mista, elas combinam dois ou mais materiais diferentes para que se obtenha um efeito sinérgico e assim melhorar o desempenho em relação aos materiais usados de forma individual. Membranas de matriz mista são compostas pela inclusão de uma fase sólida dispersa dentro de uma matriz polimérica compacta. No entanto, a produção dessas membranas apresenta desafios, como a dispersão adequada da fase sólida na matriz polimérica. Noble (2011) abordou os desafios relacionados à fabricação de membranas e como os materiais a influenciam. A dispersão inadequada pode resultar na perda da natureza da carga e redução da seletividade da membrana. Estudos contemporâneos têm explorado a inclusão de carga em diferentes categorias de polímeros, englobando materiais cerâmicos, compostos à base de

carbono e agentes catalisadores (Chen et al., 2013). Por isso, é significativo obter uma compreensão abrangente da progressão e das utilidades das membranas enquanto elementos para a separação.

Nesse contexto, é necessário explorar novas possibilidades para a utilização de métodos de separação baseados em membranas, adaptando-os para diversos ramos da indústria química que demandam aprimoramento na economia de energia ou que exibem propriedades inerentes à sua linha de produção. Entre esses setores industriais, podemos mencionar a produção de etanol anidro na indústria sucroalcooleira.

A pervaporação se mostra uma opção interessante devido às vantagens que apresenta nos processos de obtenção de moléculas desejadas, como a utilização de temperaturas moderadas, oferecendo uma alternativa aos processos tradicionais de recuperação de aromas.

O etanol tem múltiplas aplicações, abrangendo desde combustíveis até a utilização como matéria-prima para a síntese de compostos como acetato de etila ou acetaldeído. A escolha da aplicação do etanol é fortemente influenciada pelo seu nível de pureza, além do valor que possui no mercado (Kosaric, 2012).

As fontes primárias para a produção de etanol envolvem o processo de fermentação do açúcar contido no caldo de cana-de-açúcar e no melaço, além do amido presente em diversas variedades de grãos (Piccirilli; Zacura, 2012). De forma habitual, o etanol é produzido em uma solução aquosa com baixa concentração, tornando essencial a aplicação de métodos de separação apropriados para eliminar praticamente toda a quantidade de água e outros produtos indesejados presentes. O álcool hidratado pode ser disponibilizado no mercado nesse estado ou passar por procedimentos de desidratação (Santos, 2018).

A existência de um ponto azeotrópico na mistura de etanol e água dificulta a completa separação dos elementos por meio do processo de destilação convencional, o que requer a aplicação de abordagens modificadas. As principais técnicas industriais para separar misturas azeotrópicas incluem a destilação azeotrópica, a destilação extrativa e a destilação com adsorção por peneira molecular. As duas primeiras envolvem a introdução de um solvente adicional para modificar a volatilidade relativa do sistema e simplificar a separação.

No entanto, a destilação azeotrópica e a extrativa utilizam agentes desidratantes que podem ser altamente tóxicos para o ser humano e o meio ambiente, além de requererem grandes colunas com custos operacionais e de implantação elevados. O uso de peneiras moleculares também apresenta custos proibitivos e alto consumo energético na recuperação da zeólita.

Portanto, fica claro que há uma exigência de se explorar métodos alternativos visando a fabricação de etanol anidro, que sejam ecologicamente aceitáveis, energeticamente econômicos

e financeiramente viáveis. Nesse contexto, a pervaporação surge como uma tecnologia alternativa com propostas de substituição e menor impacto ambiental, energético e econômico.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

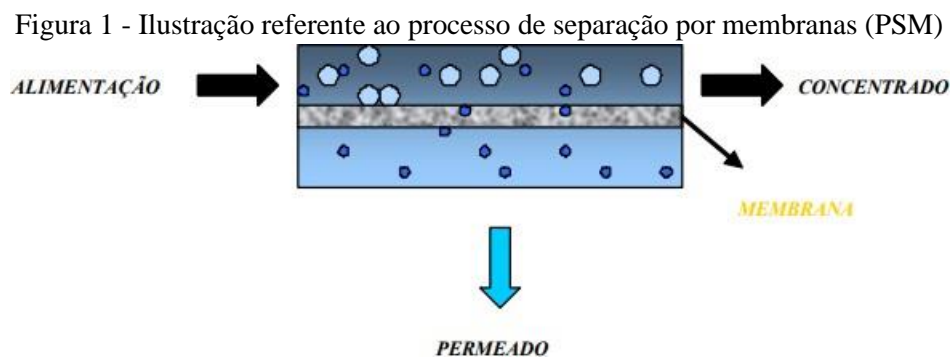
Analisar trabalhos encontrados na literatura sobre a separação de etanol utilizando a pervaporação por membranas.

### 1.2.2 Objetivo Específicos

- Reunir conceitos fundamentais para a realização da pesquisa bibliográfica do tema.
- Comparar os trabalhos da literatura entre si e discutir a aplicação da pervaporação como método alternativo de separação do etanol.
- Levantar aspectos limitantes dos casos analisados e oportunidades para pesquisas futuras.

## 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As membranas são consideradas como interfaces que separam duas fases distintas (Figura 1), podendo ser, por exemplo, uma fase líquida e outra fase gasosa. Seu papel fundamental reside na regulação da condução de uma ou mais substâncias químicas encontradas nessas etapas, tendo a possibilidade de limitá-lo de maneira completa ou em partes (Habert; Borges; Nobrega, 2006).



Fonte: Autoria própria.

A porção que atravessa a membrana é denominada permeado, ao passo que a porção retida é identificada como concentrado (Peisino, 2009). As membranas disponíveis no mercado são em grande parte constituídas por elementos orgânicos, tais como compostos poliméricos, assim como por componentes inorgânicos, como metais e cerâmicas. As membranas orgânicas, por sua vez, apresentam maiores despesas (Habert; Borges; Nobrega, 2006).

Os processos de separação por membranas (PSM), ilustrado na figura acima, têm sido extensamente estudados ao longo do último século e encontram aplicação em diversas áreas, como química, biotecnologia, farmacêutica, alimentícia, tratamento de efluentes, medicina, entre outras. Uma das principais vantagens em relação a outros métodos de separação é a alta especificidade dos componentes extraídos e o baixo consumo de energia envolvido (Petrus; Tessaro, 2015).

Ferraz (2003) também apontou diversas vantagens dos sistemas de separação por processos envolvendo membranas, que são descritas no Quadro 1:

Quadro 1 – Vantagens dos sistemas de separação

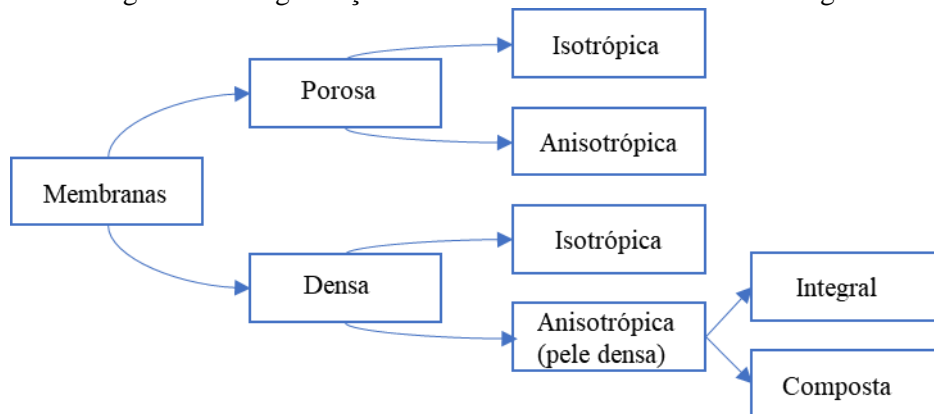
<b>VANTAGEM</b>	<b>CARACTERÍSTICA</b>
Eficiência energética	Possibilita a segregação sem a necessidade de ocorrer alteração de fase, o que resulta em economia de energia.
Seletividade	Capacidade de separar componentes com base em suas diferentes propriedades, tais como dimensão, configuração, carga elétrica, solubilidade e taxa de difusão.
Circunstâncias operacionais brandas	Eventualmente realizados à temperatura ambiente, o que é altamente favorável para separar misturas que envolvem componentes sensíveis ao calor.
Facilidade na operação e ampliação	Simplicidade tanto em termos de funcionamento quanto de expansão.

Fonte: Adaptado de Ferraz (2003)

Em termos de aplicabilidade, a facilidade na ampliação é um dos mais importantes para a indústria, uma vez que os arranjos são modulares e os dados essenciais para dimensionar uma instalação podem ser derivados de testes com unidades-piloto que empregam módulos de membrana de idênticas dimensões usados em escalas industriais. Adicionalmente, o manuseio dos dispositivos com membranas é direto e demanda menos recursos humanos.

No que se refere à fabricação, é possível categorizar as membranas de acordo com a sua morfologia, como ilustrado na Figura 2. Em membranas de alta densidade, o transporte de moléculas acontece por meio de sorção e difusão pelo material da membrana, visto que elas não possuem poros. Em contraste, nas membranas porosas, o transporte é caracterizado como convectivo e ocorre na fase contínua do fluido que preenche os poros existentes nas membranas (Ferraz, 2003).

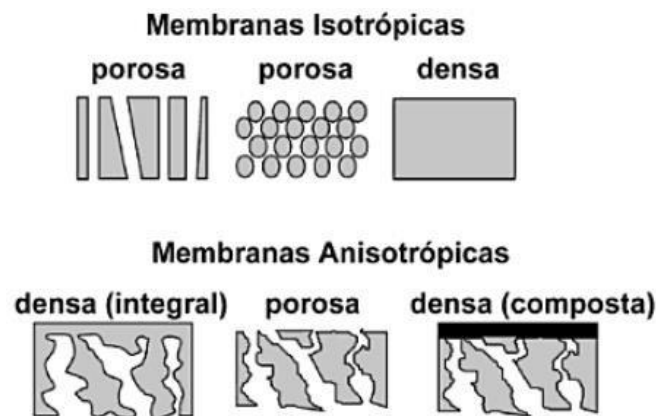
Figura 2 - Categorização das membranas conforme a morfologia



Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nóbrega, 2006.

As membranas compactas e permeáveis podem ser agrupadas em duas outras categorias: homogêneas, que mantêm características estruturais uniformes ao longo de sua espessura, e heterogêneas, cuja estrutura varia através de sua espessura. Além disso, a categorização das membranas contempla também a composição que constitui as distintas regiões da seção transversal da membrana, ou seja, a camada superficial e a região permeável. Quando a membrana é construída com o mesmo material, é chamada de unificada ou integral; em contrapartida, é identificada como compósita. Essas propriedades podem ser compreendidas de maneira simplificada na Figura 3, a qual ilustra as características estruturais mais típicas das membranas (Habert; Borges; Nobrega, 2006)

Figura 3 - Ilustração do corte transversal dos distintos modelos da morfologia de membranas



Fonte: Adaptado de Habert, Borges e Nóbrega, 2006.

No que tange à forma, as membranas têm a possibilidade de ser categorizadas em configurações planas ou tubulares. A disposição tubular gera unidades de barreiras nos formatos: tubo, capilar e fibra oca. Por outro lado, as membranas planas são acomodadas em dispositivos de passagem do modelo placa/painel e espiral.

As características morfológicas de relevância variam de acordo com o processo de separação adotado. No caso das membranas porosas, a seletividade da membrana depende da relação entre o tamanho dos poros e das partículas, como ocorre nos processos de filtração (micro, ultra e nanofiltração). Nesse contexto, é essencial que o material da membrana seja adequado às substâncias a serem separadas.

Por outro lado, nas membranas densas, a separação é fundamentada na afinidade entre as espécies de interesse e a membrana utilizada, pois os compostos são sorvidos e, em seguida, difundem-se através da membrana.

Na Tabela 1, retirada do estudo de Habert, Borges e Nóbrega (2006) e Baker (2012), é apresentado um resumo das características das principais técnicas que fazem uso de membranas (Habert; Borges; Nóbrega, 2006).

Tabela 1 - Resumo das características das principais técnicas que fazem uso de membranas

<b>Processo</b>	<b>Dimensão aproximada dos poros (nm)</b>	<b>Material retido</b>
Microfiltração (MF)	5000 - 500	Material em suspensão > 0,1 $\mu$ m; bactérias
Ultrafiltração (UF)	50 - 3	Material retido na MF; Vírus de maneira geral; colóides
Nanofiltração (NF)	0,5 - 1	Moléculas com massa molecular 500 < MM < 2000 Da (sais bivalentes)
Osmose inversa (OI)	1 - 0,1 (membrana densa)	Todo material solúvel ou em suspensão
Osmose direta (OD)	0,30 - 0,25 (membrana densa)	Íons inorgânicos
Eletrodialise (ED)	10 - 0,1	Macromoléculas e compostos não iônicos
Separação de gases (SG)	< 0,1	Gases menos permeáveis
Pervaporação (PV)	< 0,1 (membrana densa)	Líquidos menos permeáveis

Fonte: Habert; Borges; Nóbrega (2006); Baker (2012).

No que se refere aos componentes, as membranas sintéticas eram usadas como bloqueios apresentando poros bem delimitados, o que viabilizava a segregação dos poluentes de acordo com suas dimensões físicas. No entanto, à medida que a investigação progrediu na área de dessalinização de água do oceano, adotou-se o uso de barreiras não permeáveis, nas quais a separação se sustenta nas propriedades físicas e/ou químicas da solução, não somente na magnitude física dos poluentes.

Segundo os apontamentos de Assis (2006), o método de evaporação aproveita membranas homogêneas (isotrópicas) densas ou membranas heterogêneas (anisotrópicas) com superfície densa, as quais podem ser do tipo completa (integral) ou composta.

A escolha da membrana empregada na prática de evaporação dita a especificidade seletiva e, em decorrência, sua aplicação precisa. Atualmente, há duas categorias de barreiras, originando duas classes diversas de aplicações. Isto viabiliza a retirada preferencial da água, quando são utilizadas membranas criadas a partir de polímeros hidrofílicos, ou a permeação favorável do material orgânico, quando o elemento da membrana é hidrofóbico (Assis, 2006).

### 3 PERVAPORAÇÃO

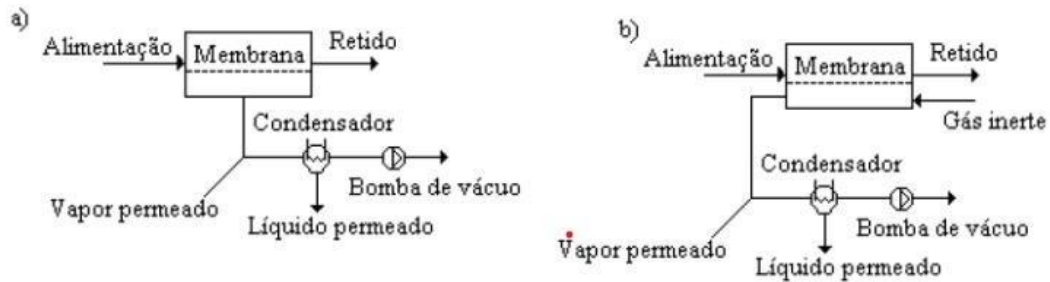
No início do século passado, Kober (1917) fez uma observação interessante ao confinar uma combinação de tolueno e água dentro de um recipiente feito de nitrato de celulose, percebendo que havia uma passagem preferencial da água em forma de vapor, surgindo assim o termo "pervaporação" (permeação seguida de evaporação).

Apesar de ser conhecido desde o início do século XX, o processo de pervaporação ganhou impulso a partir do final da década de 50, quando começaram as pesquisas sistemáticas lideradas por Binning et al. (1961). Inicialmente, o baixo fluxo permeado e as baixas seletividades limitaram a competitividade do processo de pervaporação em relação aos métodos tradicionais de separação. No entanto, durante a década de 70, o interesse pela pervaporação cresceu em razão do incremento nos gastos energéticos e aos avanços no desenvolvimento de novos materiais.

Na década de 80, a pervaporação foi alvo de intensas pesquisas, especialmente para a desidratação de etanol, resultando na síntese de membranas hidrofílicas com essa finalidade.

A transmissão de substância por meio da membrana ocorre em virtude da discrepância de energia química entre os estados de entrada e de saída, manifestando-se na técnica de pervaporação por meio da divergência de concentração ou pressão parcial. Com o intuito de instigar e acentuar essa força propulsora, o procedimento mais empregado é a implementação de vácuo na face permeada (Figura 4), mantendo as pressões parciais dos elementos menores e em níveis inferiores às suas correspondentes pressões parciais de equilíbrio na face de entrada. Adicionalmente, a permeação também pode ser atingida ao se permitir a passagem de gás inerte na lateral da barreira em relação ao fluxo (Figura 4) ou por meio da elevação da temperatura da entrada.

Figura 4 - Processos implementados na pervaporação para iniciar força motriz, vácuo e gás de arraste



Fonte: Assis, 2006.

Em relação aos métodos de pervaporação, os fluxos permeados geralmente possuem baixos valores (flutuam de  $0,1$  a  $5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ), sendo assim, o supracitado fluxo adequa-se melhor em situações em que a alimentação contém quantidades reduzidas de elementos que se deseja remover da fase líquida. Por essa razão, a pervaporação é recomendada para a separação de misturas contendo quantidades reduzidas do elemento a ser permeado, e quando a membrana apresenta forte atração pelo componente permeável (Habert; Borges; Nóbrega, 2006)

A segregação específica de líquidos por meio da evaporação porosa ocorre mediante a operação de retenção seletiva e disseminação de um constituinte através de uma membrana compacta. O esquema de retenção-disseminação, visualizado na Figura 6, é extensamente aceito como o principal meio de transferência de matéria na evaporação porosa, compreendendo três fases sequenciais, como estabelecido por Feng e Huang (1997).

1. Absorção do elemento permeável na entrada através da membrana;
2. Propagação do componente permeável através da membrana;
3. Liberação do elemento permeável na fase de vapor na face da saída.

Figura 5 - Ilustração do funcionamento de sorção-difusão no processo de pervaporação



Fonte: Habert; Borges; Nóbrega, 2006.

A fase de absorção do componente permeável (sorção) é uma etapa energética que se manifesta na superfície da membrana e está estreitamente ligada à afinidade entre o componente a ser separado (penetrante) e o polímero da membrana. Durante essa etapa, é essencial considerar certos fatores, como a solubilidade, a qual quantifica a "inclinação" do componente em relação ao material polimérico que constitui a membrana. Essa solubilidade influencia diretamente a interação entre o componente e a superfície da membrana, desempenhando um papel fundamental no processo de separação por pervaporação (Ramos, 2012).

A fase de dispersão é uma etapa relacionada à cinética que ocorre no interior da matriz polimérica da membrana e está relacionada com a mobilidade dos componentes. Nesse processo, diversos parâmetros são considerados, tais como o fator de distribuição e o índice de disseminação (difusão), além da variação de concentração (energia química) presente nas superfícies da membrana. O índice de disseminação é significativamente impactado pelo tamanho, configuração e peso molecular da substância, assim como pela quantidade de espaço disponível no polímero. Todos esses fatores desempenham um papel fundamental ao determinar a taxa de difusão dos componentes através da membrana, exercendo um impacto significativo no desempenho geral do processo de pervaporação (Habert; Borges; Nóbrega, 2006).

Na terceira e última fase, se dá a liberação dos elementos em formato de vapor; quando essas partículas alcançam o lado "abaixo" da barreira, deparam-se com uma pressão inferior à sua pressão de vapor, o que as leva a vaporizar. Devido à escassa pressão na face da saída, a fase de libertação é comumente a mais ágil e tem um papel limitado na barreira completa da disseminação de substâncias, sendo, conseqüentemente, muitas vezes menos considerada. Por conseguinte, o movimento através da membrana é predominantemente definido pelo papel das fases de absorção (sorção) e propagação (difusão).

A análise do procedimento de evaporação porosa incorpora a emprego de duas variáveis que apontam a excelência do produto obtido: o movimento permeado e a especificidade.

O movimento permeado é uma avaliação numérica do rendimento da operação e é derivado da correlação entre a quantidade que atravessa a membrana ( $m_p$ ) e o resultado da multiplicação entre a superfície de permeação ( $A_m$ ) e o intervalo de atividade ( $t$ ), consoante expresso na Equação 1 que se segue (Habert; Borges; Nóbrega, 2006):

$$J = \frac{m_p}{A_m * t} \quad (1)$$

A seletividade é uma métrica da eficácia da segregação da membrana e é determinada pela relação entre o material polimérico da barreira e os componentes da mistura a ser dividida. Essa propriedade se demonstra tanto através do coeficiente de segregação ( $\alpha$ ) quanto do coeficiente de enriquecimento ( $\beta$ ).

O coeficiente de segregação, se calcula por meio da Equação 2 a seguir, que representa a preferência de disseminação do procedimento relacionado ao componente  $i$  em comparação com o componente  $j$ . O fator de separação ( $\alpha$ ) se obtém devido à proporção das quantidades de cada elemento no movimento permeado ( $C^P$ ) e na alimentação ( $C^F$ ). Um valor de  $\alpha$  maior que 1 indica que o componente  $i$  atravessa de maneira preferencial através da membrana em relação ao componente  $j$ . Portanto, ocorre uma separação seletiva entre eles. Quanto maior o valor de  $\alpha$ , maior é a seletividade da membrana para o componente  $i$ . Por outro lado, um valor de  $\alpha$  igual a 1 indica que não há preferência de permeação, e os dois componentes são permeados de maneira igual (Mulder, 1996).

$$\alpha_{i/j} = \frac{\frac{C_i^P}{C_j^P}}{\frac{C_i^F}{C_j^F}} \quad (2)$$

O coeficiente de enriquecimento, conforme definido na Equação 3, é uma opção para descrever os atributos de segregação. Sua determinação é feita ao dividir a concentração do componente  $i$  no permeado pela concentração desse mesmo componente na alimentação.

$$\beta_i = \frac{C_i^P}{C_i^F} \quad (3)$$

Essa medida fornece uma representação da capacidade de enriquecimento do componente  $i$  ao longo do procedimento de pervaporação, indicando o grau de aumento de sua concentração no permeado em relação à alimentação.

Uma seletividade unitária indica que não há separação entre os valores  $i$  e  $j$ ; conforme  $\alpha$  se eleva, a membrana se torna mais eficaz na segregação desses elementos, uma vez que  $\alpha$ , segundo a definição, não pode ser inferior a um. O coeficiente de enriquecimento ( $\beta$ ) denota a habilidade da barreira em aumentar a concentração do componente  $i$  em relação à entrada. O termo  $\beta$  é especialmente proveitoso quando se trabalha com misturas de entrada bastante diluídas.

Nos procedimentos de evaporação porosa (pervaporação), é de grande interesse empregar uma membrana que combine características de alta permeabilidade com boa seletividade. Por essa razão, a seleção adequada da membrana e a definição das melhores condições experimentais são essenciais para obter elevadas taxas de permeação e uma eficiente separação entre os componentes. Ao alcançar essa combinação, é possível otimizar o desempenho do processo e obter um permeado de alta qualidade.

### 3.1 TRANSPORTE DE MASSA ATRAVÉS DA MEMBRANA

O esquema de retenção-propagação (sorção-difusão) é amplamente aceito como a explicação fenomenológica preponderante para o deslocamento de substâncias através de barreiras compactas durante a evaporação porosa. Conforme previamente mencionado, o deslocamento dos elementos permeáveis através da barreira ocorre devido à presença de um desequilíbrio de energia química, onde os elementos são movidos para o lado com energia mais reduzida. Esse desequilíbrio surge da discrepância nas pressões parciais dos elementos entre os dois lados da barreira (Feng; Huang, 1997). Conseqüentemente, o movimento do elemento  $i$  através da barreira, indicado como  $J_i$ , pode ser descrito de acordo com a primeira Lei de Fick, seguindo a fórmula subsequente (Feng; Huang, 1997):

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dC_i}{dx} \quad (4)$$

A utilização da Lei de Fick para descrever a pervaporação de misturas diluídas em membranas densas tem sido amplamente aceito (Karlsson, Loureiro e Tragardh, 1995) Essa lei,

representada pela Equação 4, relaciona o teor do elemento  $i$  ( $C_i$ ), o índice de propagação (difusão -  $D_i$ ) e a localização na membrana ( $x$ ) medida a partir da face de entrada. A integração dessa equação ao longo da membrana, levando em conta o índice de propagação (difusão) como fixa (constante) (Karlsson e Tragardh, 1993), é uma abordagem utilizada para compreender e descrever adequadamente o processo de permeação na pervaporação.

$$J_i = \frac{D_i \cdot (C_{i0} - C_{il})}{l} \quad (5)$$

As quantidades do elemento  $i$  na interface entre a entrada e a barreira, bem como na interface entre a barreira e o permeado, são indicadas por  $C_{i0}$  e  $C_{il}$ , respectivamente, ao passo que  $l$  denota a largura da barreira.

É viável articular os elementos de quantidade com referência a pressões parciais. Desse modo, a quantidade do componente  $i$  na interface entre a entrada e a barreira pode ser descrita da seguinte forma (Karlsson; Tragardh, 1993):

$$C_{i0} = S_i \cdot p_{i0} \quad (6)$$

Na interface membrana/permeado, a quantidade do elemento  $i$  é denotada por  $C_{il}$ . Nesse ponto específico da membrana, a quantidade do elemento  $i$  resulta do deslocamento do elemento da membrana para a face do permeado durante o processo de pervaporação. (Karlsson e Tragardh, 1993).

$$C_{il} = S_i \cdot p_{il} \quad (7)$$

Em relação a fórmula acima,  $S_i$  representa o índice de sorção, e  $p_{i0}$  e  $p_{il}$  simbolizam as pressões parciais do componente  $i$  na entrada (alimentação) e na saída (permeado). Dessa forma, combinando as Equações 6 e 7 com a fórmula da primeira Lei de Fick, obtém-se:

$$J_i = \frac{D_i \cdot S_i \cdot (p_{i0} - p_{iL})}{l} \quad (8)$$

A capacidade de permeação ( $P_i$ ) do elemento  $i$  na membrana é definida como o produto “ $D_i \cdot S_i$ ,” em que “ $D_i$ ” representa o coeficiente de difusão e “ $S_i$ ” equivale ao índice de absorção do elemento  $i$ . Essa relação resulta na seguinte expressão:

$$J_i = \frac{P_i \cdot (p_{i0} - p_{iL})}{l} \quad (9)$$

Essa equação é frequentemente empregada como uma forma comum de explorar a difusão de gases através de barreiras membranosas.

### 3.2 VARIÁVEIS OPERACIONAIS QUE AFETAM O PROCESSO

A eficácia na separação por pervaporação é influenciada por atributos tanto da substância a ser isolada quanto da membrana, além de fatores operacionais como a temperatura da entrada, a pressão da saída e a concentração da entrada. É de extrema importância compreender os efeitos dessas variáveis operacionais para obter uma separação efetiva. Em certos casos, uma alteração em um parâmetro pode resultar em mudanças na eficiência de separação devido a múltiplos mecanismos atuando simultaneamente.

### 3.3 CONCENTRAÇÃO DA ALIMENTAÇÃO

A proporção na entrada tem um impacto direto na atração de uma barreira (Moon; Shibamoto, 2006). De acordo com o esquema de retenção-propagação, o deslocamento de um elemento permeável através de uma membrana começa com a adesão à superfície desta, sucedida pela propagação e libertação.

Ao longo do estágio de aderência, a quantidade de elemento permeável capturada pela barreira é influenciada pela proporção na entrada. Normalmente, um aumento na proporção do elemento permeável na solução de entrada resulta em um incremento no movimento do elemento permeável, gerando uma ligação linear entre essas duas variáveis (Peng; Vane; Liu, 2003).

Entretanto, a conexão linear previamente mencionada é aplicável quando a capacidade de dissolução do soluto na membrana é considerada ideal e os efeitos de expansão são

insignificantes. Em sistemas multicomponentes, pode ocorrer o fenômeno conhecido como influência cruzada de fluxos, o qual está relacionado à proporção na entrada. Nesse contexto, um elemento permeável com lenta taxa de disseminação pode ser levado através da barreira por um elemento permeável com maior taxa de disseminação, resultando em movimentos do elemento permeável mais lentos do que o esperado. Similarmente, a disseminação do elemento permeável mais rápido pode ser diminuída devido a um elemento permeável mais lento. Por conta disso, a relação linear entre o movimento permeável e a proporção de um elemento pode não ser notável.

Isci, Sahim e Sumnu (2006) conduziram uma investigação centrada na recuperação de componentes do aroma de morango por meio da evaporação porosa, empregando misturas aquosas binárias de metilbutirato (MTB) e etilbutirato (ETB). Ao elevar a proporção na entrada de 50 para 150 ppm, observou-se um aumento na velocidade parcial desses componentes, enquanto o fluxo global permaneceu inalterado. Adicionalmente, eles analisaram uma mistura de três elementos (MTB-ETB-água) para comparar as taxas obtidas com as misturas binárias dos dois componentes. Nessa circunstância, a taxa de ETB manteve-se quase constante, enquanto a taxa de MTB reduziu-se quase pela metade. Portanto, eles deduziram que o efeito de interconexão de movimento pode ou não afetar a penetração de determinados componentes. Por outro lado, Pereira et al. (2006) confirmaram que a velocidade de penetração aumenta com a proporção dos componentes orgânicos na entrada, mas a taxa de água não foi influenciada por essa mudança de proporção.

### 3.4 PRESSÃO DO PERMEADO

Na pervaporação, a motivação para a disseminação é adquirida por meio da utilização de vácuo na face da saída, e essa variável pode influenciar o rendimento do procedimento. Com o objetivo de potencializar essa motivação, é frequentemente adotado o uso de uma pressão constante na face da entrada e uma pressão de vácuo na face da saída.

Conforme relatado por Peng, Vane e Liu (2003), o incremento na pressão ocasiona uma redução na taxa global de movimento, entretanto, a reação da taxa de movimento de cada elemento é individualizada, o que origina modificações no coeficiente de segregação. A amplitude de pressões de vácuo investigada para o processo de segregação de substâncias orgânicas voláteis de soluções aquosas diluídas está compreendida entre quase zero e cerca de 10000 Pa.

Martínez, Sanz e Beltrán (2011) observaram que, geralmente, os elementos menos

voláteis visam as variações na pressão do lado da saída (permeado) em comparação com os mais voláteis, devido ao seu reduzido impulso (força motriz). Eles constataram que, no caso de substâncias com baixa volatilidade, tais como 1-octen-3-ol e benzaldeído, o coeficiente de enriquecimento diminuiu à medida que a pressão aumentava. No entanto, em contraste, outras substâncias, como 1-penten-3-ol, hexanal e 2,3-pentanodiona, demonstraram ser menos afetadas pelas mudanças na pressão do lado da saída.

### 3.5 TEMPERATURA

A temperatura desempenha um papel em todas as fases do esquema de retenção-propagação que descreve o movimento de substâncias através da barreira na evaporação porosa. Essa variação térmica influencia a ligação entre os elementos da barreira, bem como a mobilidade interna na estrutura polimérica, o que resulta em um aumento na taxa total de movimento conforme a temperatura cresce. Nas pesquisas, a faixa de temperatura frequentemente investigada abrange de 20 a 70°C.

A especificidade também varia com a temperatura e, na maioria das circunstâncias, observa-se uma leve redução à medida que a temperatura aumenta. No entanto, essa observação pode variar dependendo das mudanças relativas entre a taxa de movimento permeável e a taxa de movimento da água (Peng; Vane; Liu, 2003).

Uma análise aprofundada conduzida por Yeom, Kim e Rhim (1999) sobre a separação de dicloroetano da água revelou que, ao aumentar a temperatura em quinze graus, de 30 para 45°C, ocorreu um aumento na taxa tanto do elemento orgânico quanto da água, levando a uma diminuição no coeficiente de segregação. No entanto, em ensaios comparáveis envolvendo clorometano (que é mais repelente à água que o dicloroetano), a taxa de movimento permeável aumentou em torno de 33% na mesma amplitude de temperatura analisada, ao passo que o fluxo da água reduziu-se entre 5 e 15%. Portanto, o impacto sobre o coeficiente de segregação do clorometano foi benéfico.

É amplamente aceito que a taxa de movimento permeável cresce de maneira exponencial, de acordo com uma variação no estilo Arrhenius, conforme descrito na Equação:

$$J_i = J_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

A Equação 10 é frequentemente empregada na evaporação porosa para explicar o movimento da espécie *i*, denotado como  $J_i$ . Nesta equação:

1.  $J_0$  representa a constante pré-exponencial;
2.  $E_A$  é a energia de ativação;
3.  $R$  é a constante universal dos gases;
4.  $T$  é a temperatura absoluta.

O uso regular da Equação 10 tem como finalidade calcular a energia de ativação da disseminação, um parâmetro fundamental para compreender a conexão global entre o movimento do permeado e a temperatura. É evidente que, quando o valor de “ $E_A$ ” é elevado, a taxa de movimento do permeado fica mais sensível às variações de temperatura (Feng; Huang, 1997; Isci; Sahin; Sumnu, 2006)

### 3.6 VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO

A taxa de fluxo da entrada é um elemento de grande importância para a eficácia da pervaporação, especialmente quando a resistência global à movimentação de substâncias é dominada pela camada limite líquida. Esse cenário se manifesta quando a resistência da barreira é insignificante em relação à resistência global da movimentação, o que é comum em barreiras de pequena espessura (Peng; Vane; Liu, 2003).

Quando essa circunstância é cumprida, o aumento na taxa de fluxo da entrada resulta em uma elevação na velocidade de transferência de substâncias da solução para a superfície da barreira, resultando em um aumento geral na taxa completa de transferência de substâncias.

A abordagem de segregação por barreiras fundamenta-se na aplicação de um gradiente de potencial químico e/ou elétrico como impulsor para o processo de segregação (Habert; Borges; Nobrega, 2006)

### 3.7 MEMBRANAS DE PERVAPORAÇÃO

As membranas frequentemente utilizadas na pervaporação consistem principalmente em membranas assimétricas densas ou microporosas de natureza polimérica. As últimas mencionadas têm a vantagem de permitir um fluxo substancial, em conjunto com uma alta capacidade seletiva, resultando em um alto grau de eficácia na segregação.

A especificidade de uma barreira de evaporação porosa é avaliada como um coeficiente de segregação adimensional, geralmente indicado por  $\alpha$  para misturas de dois elementos contendo as substâncias  $i$  e  $j$ , o coeficiente de segregação pode ser expresso por meio da equação

a seguir (Habert et al., 2006):

$$\alpha_{A,B} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} \quad (11)$$

Na análise da pervaporação, considera-se “ $y_i$ ” e “ $y_j$ ” como as proporções das substâncias  $i$  e  $j$  no permeado, respectivamente, ao passo que  $x_i$  e  $x_j$  indicam as proporções desses elementos na alimentação ou no retido. É relevante notar que essas proporções podem ser expressas em termos de fração molar, fração em massa ou fração volumétrica (Habert et al., 2006).

Apesar do fato do coeficiente de segregação ser frequentemente empregado para descrever o procedimento de pervaporação, Baker, Wijmans e Huang (2010) afirmam que sua utilização pode resultar em interpretações equivocadas. A abordagem mais apropriada para explicar esse processo seria utilizar o coeficiente de enriquecimento, que é definido como a relação entre a proporção (molar ou em massa) da substância  $i$  no permeado ( $y_i$ ) e a proporção da substância  $i$  na alimentação ( $x_i$ ). Esse indicador oferece uma perspectiva mais nítida sobre o grau de enriquecimento da substância  $i$  durante a evaporação porosa.

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (12)$$

Um dos elementos que pode influenciar o desempenho da segregação durante a etapa de evaporação porosa é a seleção do polímero constituinte da barreira. Quando se trata de investigações voltadas à recuperação de compostos voláteis, barreiras feitas de polidimetilsiloxano (PDMS) têm sido amplamente adotadas, devido à sua notável seletividade e capacidade de permeação em relação a solventes orgânicos. A Tabela 2 foi extraída do estudo realizado por Peng et al. (2003), e é uma peça crucial para a presente análise, pois ela oferece alguns exemplos de materiais empregados na produção de barreiras de pervaporação.

Tabela 2 - Materiais empregados em membranas de pervaporação

<b>Polímero</b>	<b>Estrutura</b>
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-})_n$
Poli(vinilmetilsiloxano) (PVMS)	$-(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)\text{-O-})_n$
Copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR)	$(-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CN})\text{-})_n$
Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)	$(\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-})_n$
Polietileno (PE)	$(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n$
Poliocetenâmero	$(-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}=\text{CH-}(\text{CH}_2)_3\text{-})_n$
Poli(bisfenoxifosfazeno) (BPOP)	$(-\text{N}=\text{P}((-\text{O-C}_6\text{H}_5)_2)\text{-})_n$
Copolímero poliéter-b-poliamida (PEBA)	$(-\text{C}(=\text{O})\text{-PA-C}(=\text{O})\text{-C-PE-O-})_n$
Poliuretano (PU)	$(-\text{CONHR}'\text{NHCOORO-})_n$

Fonte: Peng et al. 2003.

### 3.8 MEMBRANAS HÍBRIDAS PARA PERVAPORAÇÃO

Como mencionado ao longo deste trabalho, a membrana é de suma importância no processo pelo fato dela ser o elemento preponderante na interação do permeante através da interação de absorção. Logo discorrer sobre alguns estudos nesse contexto ajuda a identificar os materiais que foram utilizados para sua confecção.

As técnicas mais recentes são a incorporação de alguns materiais em matrizes tradicionais como uma forma de melhorar o fluxo, seletividade etc. (Zanatta, 2018) traz o estudo da possibilidade da elevação da seletividade com a incorporação de nanocristais de celulose em membranas de polidimetilsiloxano – PDMS e reticuladas com tetraetoxissilano - (TEOS) na pervaporação etanol/água (EtOH/H<sub>2</sub>O). Essa tecnologia é denominada de nanocompósitos poliméricos, já que a matriz contínua é de polímero e há partículas dispersas com dimensão nanométrica sobre esta. Esses materiais dispersos visam melhorar as propriedades mecânicas e térmicas da membrana.

E o segundo trabalho que tem um destaque nessa área e foi escolhido pelo autor, se trata do estudo de membranas para soluções (EtOH/H<sub>2</sub>O) dos autores Contino, Aguiar, Gomes (2020) que levantou a possibilidade de utilizar a membrana PVA/SiO<sub>2</sub> com o precursor TEOS. Os ensaios de Zanatta (2018) foi realizado em uma solução composta em massa de 5% de álcool etílico P.A e 95% de água. A temperatura de alimentação foi de 30 °C. Já os ensaios de Contino,

Aguiar, Gomes (2014) foram feitos com uma solução aquosa de 20% de etanol em massa e 50 °C.

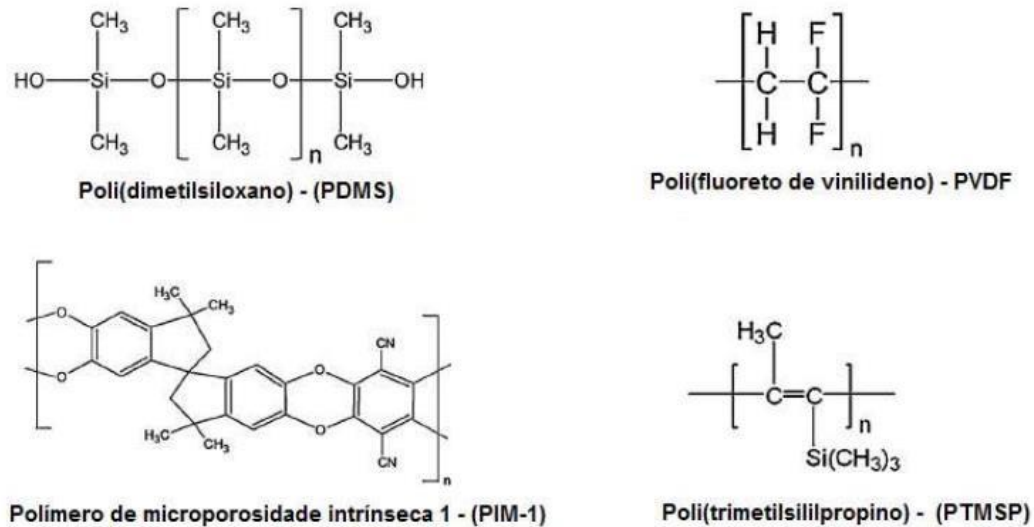
Em seu trabalho, Zanatta (2018) aborda como as membranas de nanocompósitos poliméricos são amplamente utilizadas no processo de pervaporação devido a várias vantagens, incluindo suas características de baixo custo, facilidade de processamento, estabilidade mecânica e a habilidade de ajustar suas propriedades de transporte conforme necessário. Apesar disso, essas barreiras apresentam algumas limitações, como baixo desempenho na resistência à contaminação, restrições em termos de estabilidade química e térmica, além do compromisso inerente entre a permeabilidade e a seletividade.

Em contrapartida, as barreiras inorgânicas oferecem diversas vantagens notáveis, como maior estabilidade química e térmica, resistência superior ao inchaço provocado pelos solventes e características mecânicas mais robustas. Elas têm exibido desempenho satisfatório em temperaturas elevadas e em variadas composições e concentrações de soluções de alimentação. No entanto, há algumas desvantagens associadas a essas barreiras, como dificuldades na formação da camada, fragilidade e desafios no processo de fabricação em grande escala e sem imperfeições (Martínez; Sanz; Beltrán, 2013).

As membranas híbridas emergem como uma opção promissora, pois mesclam as vantagens mais proeminentes das membranas poliméricas e inorgânicas/híbridas. Estas membranas têm sido objeto de pesquisa e possuem características típicas da abordagem 4M: interações múltiplas, estruturas multiescala, multifásicas e múltiplas funcionalidades. A inclusão de diferentes tipos de interações entre a matriz polimérica e os materiais de preenchimento, tais como ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$ , forças de van der Waals, ligações covalentes ou iônicas, contribui para as propriedades distintas das membranas híbridas. Estas membranas exibem estruturas que abrangem desde a escala nanométrica até a macroscópica, constituídas por fases poliméricas, inorgânicas e uma interface polímero-inorgânico. A combinação de diferentes polímeros e materiais de preenchimento confere uma gama diversificada de funcionalidades a essas membranas (Cheng et al., 2017).

Na especificidade do processo de pervaporação, foram desenvolvidas membranas hidrofóbicas com a utilização do elastômero polidimetilsiloxano (PDMS), o qual figura entre os polímeros mais amplamente empregados. Ademais, outros polímeros hidrofóbicos, como o polifluoreto de vinilideno (PVDF), o polímero de micro porosidade intrínseca 1 (PIM-1) e o polítrimetilsililpropino (PTMSP), também têm sido utilizados, embora em menor frequência. A Figura 6, a seguir, ilustra a estrutura química desses polímeros hidrofóbicos (LI et al., 2013)

Figura 6 - Polímeros hidrofóbicos mais comuns na fabricação de membranas empregadas no processo de pervaporação.



Fonte: Adaptado ONG (2016).

O polidimetilsiloxano - PDMS é um material extensamente pesquisado e frequentemente utilizado como referência nesta aplicação, devido a diversas vantagens que oferece. A sua acessibilidade financeira é um elemento de relevância significativa, tornando-o atrativo para várias aplicações. Além disso, o PDMS é conhecido por ser biocompatível, o que o torna adequado para uso em diferentes contextos biomédicos. Sua facilidade de produção, baixa toxicidade e a capacidade de ser manuseado com facilidade à temperatura ambiente também contribuem para sua popularidade.

Formado por uma sequência de ligações Si-O com grupos metila substituindo-os, o PDMS exibe uma configuração que atribui notável maleabilidade ao composto (RAO et al., 2007). As membranas construídas a partir de PDMS são produzidas por meio do processo de reticulação, sendo comum que apresentem um fluxo de permeação relativamente menor. Elas têm se evidenciado nos procedimentos de pervaporação, notavelmente quando abordamos a segregação ou recuperação de álcoois, conforme citado em múltiplos estudos.

Pesquisas conduzidas por Garcia et al. (2008) delinearam que membranas hidrofóbicas de PDMS apresentam maior permeabilidade a compostos orgânicos em comparação à água, resultando em uma diminuição na concentração desses compostos na camada limite líquida e originando o fenômeno de polarização por concentração. De acordo com o modelo de resistências em série, quando a resistência da camada limite é predominante, a transferência de massa através da membrana cresce em proporção ao aumento da vazão, devido à redução da espessura da camada limite. No entanto, quando as condições hidrodinâmicas são otimizadas,

a resistência da membrana se torna o fator crítico no processo de separação por pervaporação (Ong et al., 2017; Cheng et al., 2017; Li et al., 2010; Peng et al., 2010).

A pervaporação se evidencia como uma alternativa viável para eliminar compostos orgânicos de soluções aquosas, especialmente quando a concentração destes compostos é relativamente baixa. Ao contrário da desidratação, a remoção de compostos orgânicos diluídos de soluções aquosas requer a permeação preferencial de compostos orgânicos com moléculas maiores por meio da membrana. Nesse sentido, para esse propósito, as membranas devem ser confeccionadas a partir de materiais organofílicos ou hidrofóbicos, com o intuito de ampliar a afinidade dos compostos orgânicos em relação a elas. A inclusão de materiais inorgânicos ou híbridos apropriados na matriz polimérica pode ampliar tanto a seletividade da solubilidade quanto a seletividade da difusão dos componentes através das membranas. Essa seletividade da solubilidade beneficia as moléculas que possuem forte afinidade pelos materiais das membranas. Portanto, inúmeras investigações nesse campo têm como objetivo aprimorar a seletividade em relação a componentes específicos ou aperfeiçoar as características de fabricação das membranas (Nour et al., 2012).

A inclusão de materiais inorgânicos ou híbridos apropriados na matriz polimérica pode ampliar tanto a seletividade da solubilidade quanto a seletividade da difusão dos componentes através das membranas. Essa seletividade da solubilidade beneficia as moléculas que possuem forte afinidade pelos materiais das membranas. Portanto, inúmeras investigações nesse campo têm como objetivo aprimorar a seletividade em relação a componentes específicos ou aperfeiçoar as características de fabricação das membranas (Nour et al., 2012).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 O MÉTODO DE PESQUISA

O método de pesquisa adotado neste estudo é a pesquisa bibliográfica, que consiste em colocar o pesquisador em contato com o material científico escrito disponível sobre o tema (Prodanov et al., 2013). Os autores também colocam que as pesquisas científicas que se baseiam unicamente na pesquisa bibliográfica, inferem no recolhimento de informações ou conhecimentos prévios sobre o problema a respeito do qual se procura a resposta a partir de referências teóricas publicadas. E, corroborando a isso, para Gil (2010), os exemplos mais característicos desse tipo de pesquisa são sobre investigações sobre ideologias ou aquelas que se propõem à análise das diversas posições acerca de um problema.

O presente trabalho consiste, portanto, numa abordagem bibliográfica, analisando-se cinco estudos obtidos na literatura acadêmica: uma tese de pós-graduação, dois trabalhos de conclusão de curso e dois artigos técnico-científicos – os quais foram considerados os mais relevantes após seleção e fichamento do material de pesquisa, estudos estes que, comparados entre si, se revelaram importantes para apontar tendências, identificar oportunidades e fatores para a pervaporação como método alternativo na separação do etanol.

### 4.2 ETAPAS DO ESTUDO

O estudo foi realizado em 3 etapas: (i) planejamento dos casos; (ii) coleta de dados; (iii) análise dos dados. Com toda a literatura analisada, foi possível analisar variadas técnicas do processo de pervaporação, diferentes das técnicas tradicionais, que possibilitassem menor impacto ambiental, energético e econômico.

Esta pesquisa buscou, tanto o que é comum quanto o que é particular em cada trabalho escolhido e o resultado final mostrou uma análise original em decorrência de um ou mais aspectos para os casos estudados.

### **4.2.1 Planejamento dos Casos**

Foi realizado um planejamento dos casos a serem estudados com base nos conceitos fundamentais apresentados na Revisão Bibliográfica deste trabalho. A seleção dos casos de estudo restringiu-se às pesquisas baseadas na separação de etanol através do processo de pervaporação com a utilização de membranas, híbridas ou mistas. Os trabalhos escolhidos não só possuem diferentes graus de complexidade, como também diferentes metodologias de pesquisa.

### **4.2.2 Coleta de Dados**

O acesso à bibliografia foi feito eletronicamente em bancos de dados públicos nacionais e internacionais - SciELO, Google Scholar, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP e Biblioteca Digital Brasileira de Teses - utilizando-se as palavras-chave “pervaporação”, “membranas híbridas”, “membranas mistas” e “etanol”, selecionando-se as análises realizadas majoritariamente no Brasil. A busca delimitou-se a teses e artigos dos últimos dez anos. Foi feita então, a leitura dos títulos e resumos para caracterizar quais teses eram relacionadas ao tema, ou seja, pesquisas que pudessem apoiar a análise da pervaporação como método alternativo viável na separação do etanol.

### **4.2.3 Análise de Dados**

Usou-se de maneira direta ou indireta na pesquisa o cruzamento de dados, de investigador, de teoria e de métodos. De dados, pois trata das diferentes dimensões de tempo, de espaço e de nível analítico, a partir dos quais buscou-se as informações para a pesquisa. De investigadores, pois envolveu pessoas de diferentes áreas do saber e agentes de diferentes países. De teoria, pois pressupõe a abordagem dos objetos de pesquisa por perspectivas conceituais e teóricas diferentes. De métodos, pois foram utilizados diferentes métodos de investigação para a coleta de dados e análise nos objetos em estudo.

Esta combinação de abordagens é denominada triangulação. Para Günter (2006) a triangulação é a utilização de diferentes abordagens metodológicas do objeto empírico para prevenir possíveis distorções relativas tanto à aplicação de um único método quanto a uma única teoria ou um pesquisador. Encontrou-se na técnica o apoio para realização deste trabalho.

Denzin e Lincoln (2006) afirmam que as pesquisas qualitativas não privilegiam esta ou aquela estratégia de análise e que é difícil enquadrá-las em um único terreno de discussões. “Os pesquisadores qualitativos utilizam a análise semiótica, análise da narrativa, do conteúdo, do discurso, de arquivos e a fonêmica e até mesmo as estatísticas, as tabelas, os gráficos e os números.” (DENZIN e LINCOLN, 2006, p.20). Para eles, a triangulação é um caminho seguro para validação da pesquisa, e é a alternativa para se empreender múltiplas práticas metodológicas, perspectivas e observadores em uma mesma pesquisa – o que garantiu rigor e profundidade ao trabalho.

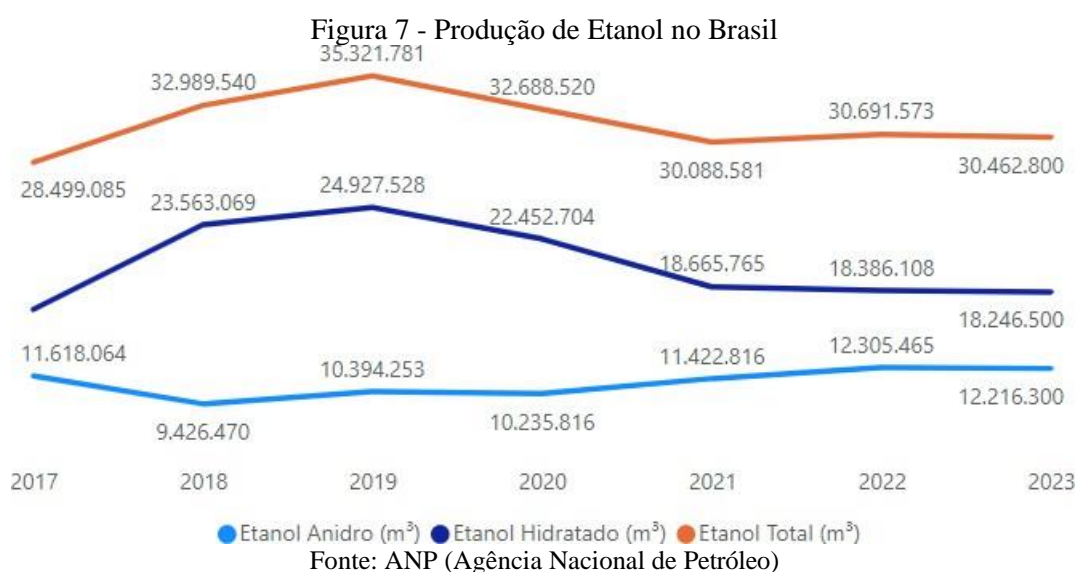
A análise foi norteada pelo objetivo geral e objetivos específicos do trabalho.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

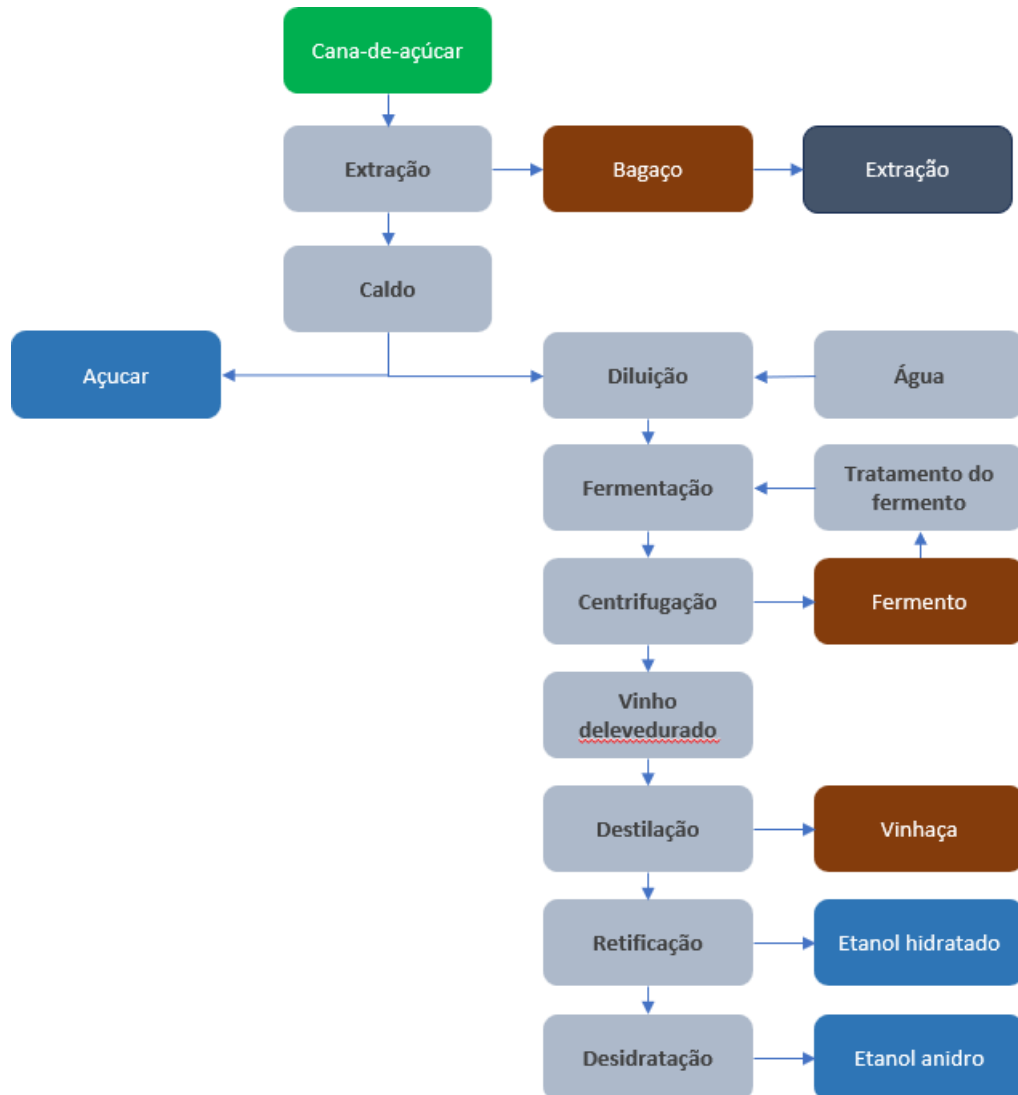
### 5.1 PROCESSAMENTO DO ETANOL

O Brasil hoje é o segundo fornecedor global de etanol, entretanto, distante do primeiro, Estados Unidos, que é o maior exportador e consumidor do mundo. A produção americana tem aumentado mais rapidamente do que a brasileira, e como a demanda cresce mais do que a produção, a importação eleva-se cada vez mais do etanol de milho dos Estados Unidos. Nos últimos anos, com a restrição de deslocamento no mundo todo proveniente do episódio da Covid19, houve um impacto repentino na demanda por combustíveis, algo que foi negativo para o setor, já que houve uma queda no preço mundial do petróleo, o que faz a necessidade de etanol diminuir, causando uma baixa nos preços (Vidal, 2020). Assim, é possível verificar pelos dados da ANP, apresentado na Figura 6, que ainda não estamos com a maior produção de etanol desde a pré pandemia.



Porém observa-se um aumento pela demanda do etanol anidro, até mais elevada do que pré pandemia. O etanol é produzido numa mistura aquosa diluída, e para obter o álcool anidro é preciso o processo continuar com mais uma etapa de separação mais criteriosa fazendo com que o percentual de água esteja o mais baixo possível (Solomons; Fryhle, 2001).

Figura 8 - Etapas de produção de etanol



Fonte: Autoria própria.

O etanol é produzido majoritariamente no Brasil via fermentação de matérias-primas com abundância em açúcares com destaque para a cana-de-açúcar. Na Figura 8 mostrada têm-se um fluxograma típico dessa estrutura para a produção do etanol hidratado e o anidro. Este último é acompanhado por mais uma etapa de destilação para remoção ainda maior da água. Por isso estudos vem sendo desenvolvidos para agregar uma maior eficiência energética no processo, melhorando a remoção de água e causando menores impactos ambientais e produção de rejeitos comparados aos processos tradicionais que são destilação azeotrópica, destilação extrativa e peneira molecular (Santos et al., 2021)

## 5.2 MEMBRANAS HÍBRIDAS EM PROCESSO PERVAPORAÇÃO PARA ETANOL

A seguir serão contextualizados e comentados cinco trabalhos acadêmicos de relevância que foram pesquisados, com o objetivo de ilustrar diferentes casos práticos do impacto da utilização de membranas híbridas em processos de pervaporação de etanol. Os cinco documentos estudados foram: (i) Zanatta (2018), que estudou o impacto da incorporação de nanocristais de celulose em membranas de PDMS/TEOS em processos de pervaporação; (ii) Aguiar et al. (2014), que abordou sobre a utilização de membranas de PVA e sílica para aplicação em célula a combustível de alimentação direta de álcool; (iii) Nebenzahl (2018), que estudou a influência da suplementação de membranas para a produção do etanol; (iv) Nogueira (2016), que descreveu um método de separação alternativo através do dimensionamento do módulo de membranas na obtenção do etanol anidro; e (v) Amrei et al. (2019), que analisou um método de produção de etanol de alto rendimento através da utilização de membranas mistas no processo de pervaporação.

### 5.2.1 Detalhamento dos trabalhos escolhidos

#### *Nanocristais de celulose em membranas de PDMS/TEOS*

Zanatta (2018) realizou um estudo do aumento da seletividade com a incorporação de nanocristais de celulose em membranas de polidimetilsiloxano - PDMS e reticuladas com tetraetoxissilano - (TEOS) para a separação de etanol/água (EtOH/H<sub>2</sub>O) pelo processo de pervaporação. Para tal, foi feita uma comparação estatística dos efeitos das combinações das variáveis independentes: (i) razão PDMS/TEOS (variando amostras em 80/20, 65/35 e 50/50% em massa); (ii) concentração dos nanocristais de celulose (CNC) (variando amostras em 1, 3 e 5% em massa); e (iii) temperatura (variando amostras em 40, 50 e 60°C).

O estudo de Zanatta (2018) teve como finalidade produzir uma nova membrana com adição de nanocristais de celulose, avaliar o seu comportamento e sua eficiência, para tal fim. O autor descreve que as membranas foram caracterizadas por diferentes técnicas, como o grau de inchamento, termogravimetria (TGA), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR – ATR), ângulo de contato, ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV), testes de permeabilidade e seletividade.

Foi utilizado no preparo das membranas o poli(dimetilsiloxano) – PDMS, com terminação em hidroxila e com viscosidade de 2550-3570 cSt. O tetraetoxissilano (TEOS) 98%, o catalisador dibutildilaurato de estanho (Sn) e o álcool isopropílico P.A.

Os nanocristais em solução (88-99%), obtidos a partir de fibras de eucalipto (*Eucalyptus grandis*), foram adquiridos previamente hidrolisados (via ácida) pelo grupo de estudo dos autores e sonicados com álcool isopropílico.

A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi empregada para definir os melhores parâmetros na síntese das membranas nanocompósitas. As variáveis de processo estudadas foram razão PDMS/TEOS (% em massa), concentração de nanocristais de celulose de eucalipto (CNC) (% em massa) e temperatura do processo de síntese (°C). As variáveis de resposta foram o ângulo de contato (°) e a resistência mecânica (N). Uma análise estatística dos dados experimentais com nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) foi realizada e o modelo proposto para o ajuste foi validado pela análise de variância (ANOVA).

As melhores membranas, segundo o ângulo de contato e a resistência mecânica, foram empregados nos testes de permeabilidade e de seletividade. Também foi utilizada uma membrana comercial composta plana, com camada seletiva de poli(dimetilsiloxano) – PDMS, com características organofílicas, em suporte de politereftalato de etileno (PET).

Para os testes de permeação e para a determinação da seletividade das membranas foi utilizada uma solução padrão constituída de 5% de álcool etílico P.A e 95%, em massa, de água ultrapura. Os testes foram conduzidos em sistemas de pervaporação em escala de bancada. O permeado foi recolhido em cristalizadores operados em paralelo, imersos em nitrogênio líquido. A seletividade das membranas foi determinada pelo índice de refração, através de um refratômetro digital, na temperatura de referência de 20 °C, com a finalidade de quantificar o etanol.

Os resultados obtidos por esta autora indicaram que a CNC foi a variável que influenciou de forma significativa no aumento da polaridade das membranas nanocompósitas. Quanto à resistência mecânica, todas as variáveis estudadas e a interação entre elas, com exceção da CNC e da interação razão PDMS/TEOS com a temperatura, apresentaram efeitos significativos. O ensaio composto por 50/50% em massa de PDMS/TEOS, 1% de CNC e a temperatura de 60°C, apresentou um melhor desempenho para a seletividade, mostrando que de fato a membrana nanocompósita é eficiente para a separação de EtOH/H<sub>2</sub>O (Zanatta, 2018).

Em resumo, Zanatta (2018) mostrou que a adição dos nanocristais de celulose nas membranas poliméricas de PDMS/TEOS, contribui de forma eficaz para o aumento da seletividade na separação do etanol, uma vez que resultou em uma maior polaridade e no aumento da resistência mecânica. A autora considera os resultados satisfatórios nas condições testadas e comenta também que há viabilidade da sua pesquisa para aplicação industrial.

### Membranas de PVA e sílica para aplicação em célula a combustível

Aguiar et al. (2014) apresentaram comparativamente membranas de PVA/Sílica que foram sintetizadas através do processo sol-gel em condições ácidas, sendo TEOS utilizado como precursor em concentrações de 5 a 30% em dois grupos distintos. A análise objetivou uma membrana com boa condutividade protônica e a redução do fluxo permeado de álcool. Os autores desenvolveram membranas de PVA/SiO<sub>2</sub> através do processo sol-gel e avaliaram as suas propriedades quanto ao grau de inchamento, permeabilidade em água e em etanol, condutividade protônica e estabilidade térmica.

É descrito pelos autores que nos experimentos, 7% em massa de PVA foram dissolvidos em água deionizada a 100 °C por aproximadamente 30 min. Em seguida, foi adicionado o precursor TEOS em quantidades variadas. O segundo grupo foi composto por, além do PVA e do precursor, 12% em massa de HPW em relação à massa de TEOS.

A espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com as amostras através do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), na faixa do espectro analisada foi de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>. Esta técnica foi utilizada para a verificação da presença dos grupamentos funcionais dos componentes individuais nas membranas híbridas e, com isso mostrar a ocorrência de reação de reticulação entre a matriz de PVA e a sílica.

As membranas foram cortadas em discos do mesmo tamanho e então foram secas e pesadas para obter o peso seco (PS). Em seguida, cada disco de membrana foi imerso em água deionizada e em solução de etanol 20%, separadamente. O teste foi feito a 30 °C e a 60 °C. Após o período de 26 h as amostras foram pesadas novamente para ter o peso úmido (PU) e foi calculado o teor de água e de etanol sorvido (TS) pela membrana.

Para a pervaporação utilizou-se um equipamento montado no laboratório. Nele, a membrana, cortada em disco, foi colocada dentro da célula onde a face superior é constantemente alimentada por uma solução aquosa de etanol ou água deionizada, e a face inferior é submetida a vácuo constante para que ocorra a permeação. O vapor permeado pela membrana é condensado e recolhido em frascos imersos em nitrogênio líquido. O ensaio foi realizado com o fluxo de água e também com uma solução aquosa de etanol 20% em massa a temperatura de 50 °C.

As membranas foram previamente condicionadas em água deionizada a 60 °C por 1 h e em seguida foram dispostas entre dois eletrodos de grafite. O conjunto membrana/eletrodo foi colocado dentro de uma célula de aço inoxidável. A célula foi colocada na estufa e as análises foram realizadas nas temperaturas de 30 e 60 °C.

Os resultados de Aguiar et al. (2014) mostraram que a incorporação de sílica favoreceu para que houvesse uma menor absorção de água em relação à membrana de PVA pura, fazendo com que essas membranas se mostrassem mais seletivas ao fluxo de solução de etanol. A maior quantidade de HPW utilizada no trabalho foi 3,93%, o que, segundo os autores, provavelmente tenha sido uma quantidade pequena e as bandas características do HPW ficaram suprimidas pelas bandas do PVA.

Para o trabalho não foi utilizado nenhum solvente tóxico, a quantidade de partículas utilizadas foi reduzida em comparação a trabalhos similares, e não houve necessidade de sulfonação do polímero (Aguiar et al., 2014). As membranas desenvolvidas apresentaram características de adsorção e pervaporação melhores que as membranas de PVA puro, indicando a ocorrência de reticulação e formação de membranas híbridas. Entretanto, Aguiar et al. (2014) comenta que para aplicação como eletrólito de célula a combustível, ainda é necessário investigar outras formas de aumentar a condutividade sem prejudicar a estabilidade dimensional.

#### Suplementação de membranas para a produção do etanol

O objetivo geral da pesquisa de Nebenzahl (2018) foi estudar a pervaporação utilizando uma membrana de quitosana para a remoção do etanol do caldo fermentado sem afetar as características do meio de cultivo. Foram realizados três experimentos com dois diferentes métodos, um apenas a partir da fermentação do melão por *Saccharomyces cerevisiae* e outro utilizando uma suplementação do melão com nitrogênio, com o intuito de produzir etanol por fermentação em condições ótimas e extraí-lo desse meio utilizando o processo de pervaporação. Os experimentos seguiram a sequência geral descrita a seguir: (i) fermentação; (ii) filtração e microfiltração; (iii) fabricação de membranas; (iv) pervaporação; e (v) análise e caracterização.

Para o preparo do meio de cultivo utilizou-se melão produzido artesanalmente, água destilada e sulfato de amônia. Como um pré-tratamento para o processo de pervaporação, foram realizadas uma pré-filtração seguida de microfiltração, ambas a vácuo. Para o processo de pervaporação, foi utilizada uma membrana hidrofóbica de quitosana fabricada no laboratório do autor.

Como suporte para as membranas foi utilizado um não-tecido de membranas de osmose inversa comerciais descartadas, após remoção da camada seletiva de poliamida. O processo de pervaporação foi realizado em um sistema de bancada.

Foram realizadas análises de composição e concentração das substâncias em várias

etapas da fermentação, antes e após a pervaporação, para avaliar a seletividade da membrana e a eficiência de separação. A membrana também foi analisada tanto antes, quanto após o processo de remoção do etanol para verificar possíveis alterações devido ao contato com a solução de alimentação. As membranas utilizadas na pervaporação foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

Amostras do fermentado, da alimentação antes e após a pervaporação e dos permeados coletados durante cada experimento para avaliação da concentração de açúcares e etanol. A afinidade das membranas em relação à água e ao etanol foi avaliada através de medidas de ângulo de contato, utilizando-se o método da gota séssil.

Nebenzahl (2018) comparou ambos os métodos e ao final demonstrou uma maior eficiência quando houve a suplementação, a qual melhorou em até duas vezes a produção do etanol. As membranas foram seletivas para o etanol e a sua remoção foi possível sem a utilização de altas temperaturas, garantindo a qualidade do fermentado e sem alteração nas concentrações de açúcares da alimentação.

A aplicação técnica foi comprovada, mas a autora destacou que seria necessário que houvesse uma pré-filtração eficaz com uma membrana de microfiltração para a retirada de leveduras e diminuição de incrustações. E para trabalhos futuros, sugeriu o cultivo utilizando um biorreator com membranas, contendo um sistema de microfiltração/pervaporação acoplado para a remoção contínua de etanol durante o processo (Nebenzahl, 2018).

#### *Método de separação alternativo para obtenção do etanol anidro*

Nogueira (2016) estudou a pervaporação como um método de separação alternativo para obtenção do etanol anidro a partir do etanol hidratado, realizando para isto o dimensionamento do módulo de membranas necessário para tratar etanol hidratado. Foi realizada uma análise técnico-econômica e o módulo dimensionado demonstrou ser viável na substituição da destilação azeotrópica e da destilação extrativa. A base comparativa utilizada para a análise do investimento foram simulações de duas técnicas de separação comuns na indústria: (i) a destilação extrativa com monoetilenoglicol; e (ii) a destilação azeotrópica heterogênea com cicloexano.

O autor discorre em sua pesquisa que, de modo a calcular os custos operacionais das destilação extrativa e azeotrópica, simulou-se os respectivos processos de purificação em um simulador comercial. A destilação azeotrópica foi simulada utilizando como agente de arraste o cicloexano, com a finalidade de processar 16,1 t/h de etanol hidratado, obtendo-se etanol

anidro 99,5%. A destilação extrativa, por sua vez, foi simulada utilizando-se como solvente extrator o monoetilenoglicol, com a finalidade de, também, processar 16,1 t/h de etanol hidratado em etanol anidro.

A princípio, fez-se um comparativo entre ambos os processos na obtenção do etanol anidro com simulações comparativas entre os volumes de produção de etanol anidro, bem como as respectivas purezas e os consumos específicos de etanol hidratado.

De modo a dimensionar um módulo de pervaporação para desidratação do etanol hidratado e avaliar técnico-economicamente a viabilidade de substituição das destilação extrativa e azeotrópica por esta operação unitária, realizou-se uma modelagem do fenômeno de transporte que ocorrem na pervaporação através de uma membrana assimétrica comercial e estimou-se o custo operacional, o custo de aquisição e ganhos potenciais desta substituição, calculando-se o tempo de retorno do investimento.

O modelo de Rautenbach foi utilizado para o dimensionamento de membranas para pervaporação, propondo uma alternativa confiável para o cálculo da área efetiva de membranas, apoiando-se não só em resultados experimentais confiáveis, como também em uma teoria fenomenológica.

Através de modelagem, o autor dimensionou um arranjo de pervaporação com um total de 6 módulos em série para a desidratação de 16,1 t/h de etanol hidratado 93%, determinando-se seu custo de aquisição e operação. Foram avaliados comparativamente para a destilação extrativa e azeotrópica os possíveis ganhos da implementação dos módulos de pervaporação, o custo operacional, a produção de etanol anidro, o consumo específico de capital, o consumo de matéria prima e de vapor.

O autor descreve um potencial economia de vapor ao comparar a pervaporação com as destilações, mostrando um consumo aproximadamente 6 vezes menor em relação à extrativa e 24 vezes menor do que à azeotrópica. Avaliando o custo operacional, obteve-se uma economia de 6,756 e 41,784 k\$/t de etanol anidro produzido, ao substituir as destilação extrativa e azeotrópica, respectivamente, pelo arranjo de módulos dimensionados.

Quanto ao tempo de retorno do investimento, considerou-se uma produção base de 130 kt/ano de etanol anidro e foi observado um tempo de retorno relativamente elevado para a substituição da destilação extrativa. Isto é devido ao menor consumo de vapor desta em relação à destilação azeotrópica, o que leva à menor margem de ganhos quando comparado ao custo operacional dos módulos de membranas.

Uma vez que dois parâmetros essenciais para a análise econômica foram estimados (custo do vapor e vida útil da membrana), Nogueira (2016) realizou uma análise de

sensibilidade do efeito destes no tempo de retorno do investimento nos módulos. Os aumentos no custo do vapor favorecem o tempo de retorno para ambos os casos de substituição, uma vez que aumentam a margem de ganho. A vida útil da membrana possui grande efeito na substituição da destilação extrativa, sendo possível até a inviabilização com uma vida útil inferior a 4 anos.

As simulações possibilitaram, portanto, verificar uma estimativa do custo operacional e assim avaliar os ganhos da utilização da pervaporação. O autor ressaltou, porém, que embora a membrana selecionada apresentasse uma boa seletividade, havia um fluxo relativamente baixo. Nogueira (2016) comentou que aplicações de membranas com maior fluxo e menor fator de separação, poderiam diminuir o investimento, mesmo gerando um permeado mais rico em etanol, que poderia ser retornado à coluna de destilação na qual o etanol hidratado é obtido, caracterizando este processo como uma separação híbrida de pervaporação e destilação.

O módulo dimensionado demonstrou-se viável na substituição da destilação azeotrópica e da destilação extrativa, apresentando um tempo de retorno do investimento relativamente baixo apesar do investimento (Nogueira, 2016).

#### *Produção de etanol através da utilização de membranas mistas no processo de pervaporação*

No trabalho de Amrei et al. (2019), um biorreator de membrana de pervaporação (PVMBR) com uma nova membrana perm-seletiva de etanol foi usado para obter a produção de etanol com alto rendimento. Para esse fim, o etanol produzido por *Saccharomyces cerevisiae* a partir de glicose e separado por meio de pervaporação foi realizado usando um meio de polidimetilsiloxano (PDMS) hidrofóbico denso com membrana de matriz mista de nanotubos de carbono e óxido de grafeno (CNT-GO) com membrana de matriz mista. Diferentes porcentagens de CNT-GO (0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1) foram carregadas na matriz de polímero. As membranas sintetizadas foram analisadas usando Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (FESEM), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (XRD).

A XRD foi realizada para determinar o grau de cristalinidade. Já a FTIR foi usada para caracterizar as membranas sintetizadas de PDMS e nanocompósitos de PDMS/CNT-GO na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . As superfícies das membranas foram caracterizadas por meio de AFM. A FESEM foi realizada para investigar a superfície e a seção transversal das membranas. A molhabilidade da membrana foi investigada medindo-se o ângulo de contato com um medidor de ângulo de contato óptico.

A alta seletividade de etanol foi comprovada por Amrei (2019), a qual foi indicada a dispersão ideal das nanopartículas a 0,75% de carga e a rugosidade ideal da superfície da membrana nessa porcentagem. Os resultados mostraram também que a produção máxima de etanol no PVMBR foi alcançada após 44 horas. A concentração de etanol no lado do permeado foi de até 26 vezes superior.

## 5.2.2 Considerações e comentários sobre os trabalhos escolhidos

O Quadro 2 resume os aspectos gerais das pesquisas de cada trabalho selecionado para estudo.

Quadro 2 - Aspectos Gerais dos Trabalhos Selecionados para o Estudo

Autor/Autores	Aspectos Gerais
Zanatta (2018)	<p>Objetivo: Produzir uma nova membrana com adição de nanocristais de celulose e avaliar o seu comportamento e sua eficiência.</p> <p>Tipos de membrana: Membranas de polidimetilsilozano - PDMS e reticuladas com tetraetoxissilano - (TEOS).</p> <p>Variáveis/processos: Razão PDMS/TEOS, concentração dos nanocristais de celulose (CNC) e temperatura.</p> <p>Resultado: A adição dos nanocristais de celulose nas membranas contribui de forma eficaz para o aumento da seletividade na separação do etanol.</p>
Aguiar et al. (2014)	<p>Objetivo: Produzir uma membrana com boa condutividade protônica e a redução do fluxo permeado de álcool.</p> <p>Tipos de membrana: Membranas de PVA/Sílica sintetizadas pelo processo sol-gel em condições ácidas.</p> <p>Variáveis/processos: Grau de inchamento, permeabilidade em água e em etanol, condutividade protônica e estabilidade térmica.</p> <p>Resultado: A incorporação de sílica fez com que essas membranas se mostrassem mais seletivas ao fluxo de solução de etanol.</p>
Nebenzahl (2018)	<p>Objetivo: Estudar a pervaporação comparativamente entre dois processos sem afetar as características do meio de cultivo.</p> <p>Tipos de membrana: Membrana de quitosana.</p> <p>Variáveis/processos: fermentação do melão por <i>Saccharomyces cerevisiae</i> e fermentação com suplementação do melão com nitrogênio.</p> <p>Resultado: A suplementação melhorou em até duas vezes a produção do etanol e a remoção das membranas foi possível sem a utilização de altas temperaturas,</p>

	garantindo a qualidade do fermentado e sem alteração nas concentrações de açúcares da alimentação.
Nogueira (2016)	Objetivo: análise técnico-econômica da pervaporação como um método de separação alternativo para obtenção do etanol anidro a partir do etanol hidratado. Tipos de membrana: Membrana assimétrica comercial. Variáveis/processos: Destilação extrativa com monoetilenoglicol e destilação azeotrópica heterogênea com ciclohexano. Resultado: O módulo dimensionado demonstrou-se viável na substituição da destilação azeotrópica e da destilação extrativa, apresentando um tempo de retorno do investimento relativamente baixo apesar do investimento.
Amrei et al. (2019)	Objetivo: Obter a produção de etanol com alto rendimento através de um biorreator de membrana de pervaporação (PVMBR). Tipos de membrana: Membrana de matriz mista de nanotubos de carbono e óxido de grafeno (CNT-GO). Variáveis/processos: Destilação extrativa com monoetilenoglicol e destilação azeotrópica heterogênea com ciclohexano. Resultado: A concentração de etanol no lado do permeado foi de até 26 vezes superior e a produção máxima de etanol no PVMBR foi alcançada após 44 horas.

Fonte: Autoria própria.

Zanatta (2018) apresentou, assim como Nebenzahl (2018), um trabalho robusto, com as revisões bibliográficas mais extensas dentre os trabalhos analisados. Ambas as teses trouxeram importantes elucidações sobre o tema, embasando as pesquisas na comparação de diferentes cenários. Nas conclusões, as pesquisadoras também adicionam sugestões para a realização de trabalhos futuros, assim como Nogueira (2016). Aguiar et al. (2014) e Amrei et al. (2019) possuem trabalhos mais reduzidos, uma vez que foram obtidos a partir de revistas indexadas, porém com a mesma complexidade e relevância.

Zanatta (2018), além de ter analisado muitas amostras, utilizou-se do método estatístico ANOVA para comparar os valores entre si e entender qual o impacto de cada variável na pesquisa de acordo com os resultados esperados. Aguiar et al. (2014) fizeram uma pesquisa próxima à linha de Zanatta (2018), com membranas também sintetizadas através do processo sol-gel e demais variáveis semelhantes, embora tenham utilizado menos amostras, possibilitando assim uma comparação com número limitado de cenários. Ambos comentaram sobre a possibilidade de o aspecto dimensional da membrana impactar na pesquisa, sendo esta uma consideração a ser levada em conta para pesquisas futuras.

Tanto Zanatta (2018), quanto Aguiar et al. (2014) conduziram estudos com o intuito de

provar que a manipulação de membranas aumenta a eficácia para o processo de separação do etanol. Ambos os estudos caracterizaram as membranas por diferentes técnicas, entretanto ambos realizaram suas pesquisas em escala de bancada - fazendo com que a consideração relevante a se fazer para estes casos seja a necessidade de investigar a real escalabilidade das pesquisas para aplicação industrial, além de mapear em maior grandeza os riscos de se alterar uma variável sem prejudicar a estabilidade das demais.

Nebenzahl (2018) traz uma vertente importante que não foi avaliada nas demais pesquisas: o objetivo da autora, além de estudar a utilização de membranas para o processo de separação do etanol, foi a realização de seu estudo sem afetar as características do meio de cultivo. Isso pode ser especialmente importante para determinados segmentos industriais nos quais não só o etanol é utilizado como produto ao final do processo. No entanto é destacado em seu projeto que seria necessário que houvesse uma pré-filtração eficaz com uma membrana de microfiltração para a retirada de leveduras e diminuição de incrustações para que os resultados fossem mais precisos. A autora demonstrou a aplicabilidade do método no processo fermentativo, por exemplo, uma vez que não foi necessário o uso de altas temperaturas, mantendo as características da fermentação.

Nogueira (2016) trouxe um comparativo entre dois métodos e, diferente dos outros autores, detalhou muito bem os impactos financeiros e diferentes cenários de investimentos, enriquecendo a viabilização da aplicabilidade da pesquisa. O autor comentou, por exemplo, que a coleta de dados experimentais para a performance de membranas, em diversas temperaturas e concentrações de alimentação para a separação da mistura etanol-água, ampliaria o leque de opções para o investimento.

Nogueira (2016) diferente dos demais, tem a mais conceitual das análises, uma vez que realizou mais simulações do que experimentos práticos em seu estudo. A grande vantagem de sua análise foi o fato de as simulações terem possibilitado não só demonstrar resultados quanto à eficácia e viabilidade dos métodos escolhidos, mas também uma estimativa do custo operacional dos processos de melhor desempenho. Os custos podem ser uma variável também determinante quando se busca avaliar os ganhos da utilização da pervaporação e a sua real aplicabilidade na indústria. Além disso, as simulações permitem um volume muito maior de comparativos entre variáveis e poderiam ser um excelente próximo passo para as demais pesquisas.

Percorrendo um raciocínio semelhante, Amrei et al. (2019), apesar de terem feito um estudo menos extenso, podem, de certa forma serem considerados um meio termo entre as pesquisas de Zanatta (2018), Aguiar et al. (2014), Nebenzahl (2018) e Nogueira (2016), uma

vez que utilizaram equipamentos muito mais modernos em sua análise e também fizeram simulações em softwares para avaliação de diferentes cenários de desempenho.

Amrei et al. (2019) focaram suas análises em fazer com que o método fosse aplicável para alta produtividade na separação do etanol. A níveis industriais, ultrapassar os limiares da pesquisa propriamente dita e demonstrar a viabilidade financeira dos métodos traz um acréscimo considerável à relevância dos trabalhos. Amrei et al. (2019) foram os únicos pesquisadores que trouxeram o comparativo de diferentes membranas e a análise de membranas mistas e não somente o comparativo entre dois métodos de separação.

Além disso, nota-se que poucas são as considerações acerca da influência da espessura das membranas no fluxo total e dos parâmetros operacionais do processo de pervaporação, que podem interferir tanto quanto as variáveis analisadas nos trabalhos. Além disso, foi utilizada uma diversidade de métodos comparativos para as análises, mas não a modelagem matemática. Essas considerações podem ser levadas em conta para a realização de trabalhos futuros.

Ainda assim, todos os cinco trabalhos demonstram de maneiras distintas o aumento da eficácia do processo de pervaporação com a utilização das membranas, híbridas ou mistas, em comparação com métodos tradicionais de separação de etanol. Variar técnicas pode não só permitir novos cenários financeiros, como também a reticulação de diferentes tipos de membranas com uma ampla gama de materiais, além de possivelmente reduzir impactos ambientais, como comenta Aguiar et al. (2014). Conforme demonstrado nas literaturas escolhidas, o desenvolvimento de outras técnicas, diferentes das técnicas tradicionais, pode ampliar grandemente a eficácia e o potencial do processo de pervaporação.

O Quadro 3 resume as comparações e considerações feitas nesta seção.

Quadro 3 - Resumo das Comparações e Considerações sobre os Trabalhos Selecionados para o Estudo.

<b>Autor/Autores</b>	<b>Semelhanças</b>	<b>Diferenças</b>
Zanatta (2018) e Nebenzahl (2018)	Ambas realizaram extensas revisões bibliográficas e comparações de diferentes cenários de pesquisa. Sugerem investigações futuras, como o impacto do dimensionamento de membranas (Zanatta) e necessidade de pré-filtração (Nebenzahl).	Zanatta (2018): Utilizou ANOVA para comparar variáveis e avaliar o impacto de cada uma sobre o processo de separação do etanol. Nebenzahl (2018): Focou na preservação das características do meio de cultivo durante o processo, destacando a importância de manter a qualidade do fermentado sem altas temperaturas.

<p>Aguiar et al. (2014) e Amrei et al. (2019)</p>	<p>Estudos mais curtos, baseados em artigos de revistas indexadas, mas com complexidade similar aos demais trabalhos. Ambos utilizaram membranas sintetizadas e exploraram o uso de materiais avançados (como nanotubos de carbono e óxido de grafeno por Amrei et al.).</p>	<p>Aguiar et al. (2014): Conduziram experimentos com menor número de amostras, destacando a importância da manipulação das membranas para aumentar a eficiência do processo. Amrei et al. (2019): Investigaram a aplicação industrial e compararam diferentes membranas mistas, com foco na otimização de produção e viabilidade financeira.</p>
<p>Nogueira (2016)</p>	<p>Comparou detalhadamente métodos de separação (destilação azeotrópica e extrativa) e realizou a avaliação de viabilidade econômica. Realizou mais simulações do que experimentos práticos, utilizando modelagem para estimar custos e demonstrar a eficácia e viabilidade do uso de pervaporação.</p>	

Fonte: Autoria própria.

## 6 CONCLUSÃO

O trabalho teve como objetivo principal analisar um conjunto de trabalhos encontrados na literatura sobre a separação de etanol utilizando a pervaporação por membranas, híbridas ou mistas. Para tal foi realizada uma pesquisa bibliográfica, na qual foram analisados cinco estudos obtidos na literatura acadêmica: uma tese de pós-graduação, dois trabalhos de conclusão de curso e dois artigos técnico-científicos.

O desenvolvimento deste trabalho permitiu reunir os conceitos fundamentais para o estudo do tema na revisão teórica realizada. A partir disso, foi possível comparar e analisar diferentes metodologias de pesquisa apresentadas nos casos selecionados da literatura, além de permitir a discussão acerca do impacto da aplicação de tecnologias da pervaporação na separação do etanol. Dessa forma, consideram-se atendidos o objetivo geral e os objetivos específicos estabelecidos para o presente estudo.

Dos resultados da análise, Zanatta (2018) apresenta, assim como Nebenzahl (2018), extensas revisões bibliográficas e comparações de diferentes cenários de pesquisa. Os autores sugerem investigações futuras, como o impacto do dimensionamento de membranas (Zanatta, 2018) e a necessidade de pré-filtração (Nebenzahl, 2018). Quanto às diferenças entre ambos os trabalhos, Zanatta (2018) utilizou ANOVA para comparar variáveis e avaliar o impacto de cada uma sobre o processo de separação do etanol, enquanto Nebenzahl (2018) focou na preservação das características do meio de cultivo durante o processo, destacando a importância de manter a qualidade do fermentado sem altas temperaturas.

Aguiar et al. (2014) e Amrei et al. (2019) realizaram estudos mais curtos, baseados em artigos de revistas indexadas, mas com complexidade similar aos demais trabalhos. Ambos os trabalhos utilizaram membranas sintetizadas e exploraram o uso de materiais avançados, como nanotubos de carbono e óxido de grafeno por Amrei et al. (2019). Estes últimos investigaram a aplicação industrial e compararam diferentes membranas mistas, com foco na otimização de produção e viabilidade financeira. Já Aguiar et al. (2014) conduziram experimentos com menor número de amostras, destacando a importância da manipulação das membranas para aumentar a eficiência do processo.

Nogueira (2016) trouxe o comparativo entre dois métodos (destilação azeotrópica e extrativa) e, diferente dos outros autores, detalha muito bem os impactos financeiros e diferentes cenários de investimentos. Este autor, também diferente da abordagem feita pelos demais, realizou mais simulações do que experimentos práticos, utilizando modelagem para dimensionar as membranas do processo, para estimar custos e para demonstrar a eficácia e

viabilidade do uso de pervaporação.

Vale ressaltar que foram selecionados para este estudo apenas trabalhos focados na separação de etanol, nenhum dos pesquisadores fez testes usando membranas nano-compósitas para separação de compostos orgânicos voláteis e outras misturas. Além disso, nota-se que poucas são as considerações acerca da influência da espessura das membranas no fluxo total e dos parâmetros operacionais do processo de pervaporação, que podem interferir tanto quanto as variáveis analisadas nos trabalhos. Além disso, foi utilizada uma diversidade de métodos comparativos para as análises, mas não a modelagem matemática. Essas considerações podem ser levadas em conta para a realização de trabalhos futuros.

Ainda assim, todos os cinco trabalhos demonstram de maneiras distintas o aumento da eficácia do processo de pervaporação com a utilização das membranas, híbridas ou mistas, em comparação com métodos tradicionais de separação de etanol. Variar técnicas pode não só permitir novos cenários financeiros, como também a reticulação de diferentes tipos de membranas com uma ampla gama de materiais, além de possivelmente reduzir impactos ambientais, como comenta Aguiar et al. (2014). Conforme demonstrado nas literaturas selecionadas para este estudo, o desenvolvimento de outras técnicas, diferentes das técnicas tradicionais, pode ampliar grandemente a eficácia e o potencial do processo de pervaporação.

Como consideração final, sabe-se que, infelizmente, a utilização de métodos sustentáveis é muitas vezes marginal na indústria e pode ter implicações muito particulares que acabam por se tornar barreiras à sua ascensão. Mas ainda assim foi possível elucidar o importante papel da pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para inverter esse cenário. Aliar eficácia, viabilidade financeira e redução de danos ambientais não é só necessário, como possível.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido a relevância da temática, a complexidade da indústria química e a variedade de processos de pervaporação, é evidente que a pesquisa não se esgota nas análises realizadas. O assunto é bem mais amplo do que se encontra neste trabalho.

O autor salienta três considerações importantes: (i) o modelo de estudo pode ser aplicado para outros tipos de tecnologias de separação e para a comparação entre elas; (ii) os fatores para análise, por exemplo: eficiência, viabilidade financeira e impacto ambiental, podem não ser contemplados em sua totalidade na análise de um caso e também não são os únicos fatores possíveis para tal; e (iii) o estudo de um caso pode não representar a realidade de uma região ou país como um todo.

Recomenda-se que o assunto desta monografia possa servir como ponto de partida para trabalhos acadêmicos mais avançados e/ou para o desenvolvimento de um modelo de análise com mais dimensões e fatores, que possa servir de ponto de partida para a realização de outros estudos.

Os estudos futuros do tema podem identificar mais detalhadamente as barreiras para a ascensão das tecnologias sustentáveis no setor de produção de etanol. Seguindo essa e as outras linhas de estudo sugeridas, as contribuições deste trabalho podem ir além do âmbito acadêmico de discutir o conteúdo presente na literatura, mas também incentivar a orientação, teste e controle dos resultados da aplicação de métodos alternativos de pervaporação.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, L.; GOMES, A.; RAMOS FILHO, F. G. **Membrana de PVA e Sílica para aplicação em célula a combustível de alimentação direta de álcool**. Rio de Janeiro, 2014.
- AMREI, S. A.; ASGHARI, M.; ESFAHANIAN, M.; ZAHRAEI, Z. Highly selective carbon nanotube-coupled graphene oxide-incorporated polydimethylsiloxane membrane for pervaporative membrane bioreactor ethanol production. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [S. l.], v. 95, n. 5, p. 1604- 1613, 2019.
- ASSIS, A. V. R. **Recuperação e avaliação dos componentes do aroma do café por pervaporação**. 66 f. Tese (Magister Scientiae em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- BINNING, R. C.; LEE, R. J.; JENNING, J. F.; MARTIN, E. C. Separation of liquid mixtures by permeation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, p. 45–50, 1961.
- CHEN, J.; LIN, K. C.; KONG, C. K. Application of the batch-to-batch and within-batch iterative optimal design strategy for pervaporation process. **Separation and Purification Technology**, v. 55, p. 265-273, 2007.
- DENZIN, N. K.; LINCOLN, Y. S. O Planejamento da pesquisa qualitativa. Porto Alegre: Penso, 2006.
- FENG, X; HUANG, R. Y. M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. **Industrial Engineering and Chemical Research**, v. 36, p.1048-1066, 1997.
- FERRAZ, H. C. **Separação de Oxigênio Utilizando Membranas de Transporte Facilitado Contendo Biotransportadores**. 2003. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- GARCÍA, V.; DIBAN, N.; GORRI, D.; KEISKI, R.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Separation and concentration of bilberry impact aroma compound from dilute model solution by pervaporation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 83, n. 7, p. 973-982, 2008.
- GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2010.
- GIN, D. L.; NOBLE, R. D. Designing the Next Generation of Chemical Separation Membranes. **Science**, 06 maio 2011.
- GÜNTER, H. Pesquisa qualitativa versus pesquisa quantitativa: Essa é a questão? **Revista Psicologia: Teoria e Pesquisa**, [S. l.], v. 22, n. 2, ago. 2006.
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Editora e-papers, 2006.
- HERNANDES, E. E. **Estudo da Pervaporação de Soluções Diluídas de Compostos Voláteis do Aroma do Café: Benzaldeído e Ácido Acético**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

- HUMPHREY, J. L.; SEIBERT, A. F.; GOODPASTOR, C. V. **Separation technologies: Marketing factors**. Humphrey (JL) and Associates, Austin, TX (United States), 1991.
- ISCI, A.; SAHIN, S.; SUMNU, G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 36–42, 2006.
- KARLSSON, H. O. E.; LOUREIRO, S.; TRAGARDH, G. Aroma compound recovery with pervaporation – temperature effects during pervaporation of a muscat wine. **Journal of Food Engineering**, v. 26, n. 2, p. 177-191, 1995.
- KOSARIC, N. **Ethanol**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2012.
- MARTÍNEZ, R.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Concentration by pervaporation of representative brown crab volatile compounds from dilute model solution. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 98-104, 2011.
- MOON, J. K.; SHIBAMOTO, T. Role of roasting conditions in the profile of volatile flavor chemicals formed from coffee beans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 13, p. 5823 – 5831, 2009.
- MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**, ed. Kluwer Academic Publishers. 2 ed., 1996.
- NEBENZAHL, A. **Remoção de etanol de caldo fermentado por pervaporação**. 2018. Monografia (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- NOGUEIRA, G. **Pervaporação como alternativa na obtenção do etanol anidro**. 2016. Monografia (Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- NOUR, M.; BEREAN, K.; GRIFFIN, M. J.; MATTHEWS, G. I.; BHASKARAN, M.; SRIRAM, S.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 161, n. 1, p. 982-988, 2012.
- PEISINO, A. L. **Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural**. 2009. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- PENG, M.; VANE, L. M.; LIU, S. X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 69–90, 2003.
- PEREIRA, C. C.; RIBEIRO JR., C. P.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. **Journal of Membrane Science**, v. 274, p. 1– 23, 2006.
- PETRUS, J. C. C.; TESSARO, I. C. **Processos de Separação com Membranas**. [s.l.: s.n.], p. 251–299, 2010.
- PRODANOV, C. C. **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico**. 2. ed. Novo Hamburgo: Univ. Feevale. fev, 2013.
- RAMOS, L. O. **Membranas compostas de poliuretano para fracionamento de misturas**

**benzeno/hexano por pervaporação.** 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

REN, J.; LI, L.; CHEN, C.; CHEN, X.; CAI, Z.; QIU, L.; WANG, Y.; ZHU, X.; PENG, H. Twisting carbon nanotube fibers for both wire-shaped micro-supercapacitor and micro-battery. **Advanced Materials**, v. 25, n. 8, p. 1155-1159, 2013.

SANTOS, A. M. **Caracterização química da biomassa: potencial da palha da cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** 2018. 63 f. Dissertação (Mestrado em Energia da Biomassa) - Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Energia da Biomassa, Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2018.

SHOLL, D. S.; LIVELY, R. P. Seven chemical separations to change the world. **Nature**, v. 532, n. 7600, p. 435-437, 2016.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, v.1, 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

YEOM, C. K.; KIM, H. K.; RHIM, J. W. Removal of trace VOCs from water through PDMS membranes and analysis of their permeation behaviors. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, p. 601-611, 1999.

ZACURA FILHO, G.; PICCIRILLI, J. P. **Açúcar e Álcool: Desde a lavoura da cana até o produto acabado.** 1. ed. Santa Cruz do Rio Pardo – SP: Editora Viena, 2012. 93p

ZANATTA, V. **Aumento da seletividade com incorporação de nanocristais de celulose em membranas de PDMS/TEOS para aplicação em processo de pervaporação.** 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2018.