

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOEL ROBERT KARP

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DENSAS
ASSIMÉTRICAS DERIVADAS DAS PROTEÍNAS DO CASULO DO BICHO-DA-
SEDA APLICÁVEIS À PERVAPORAÇÃO

CURITIBA

2017

JOEL ROBERT KARP

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DENSAS
ASSIMÉTRICAS DERIVADAS DAS PROTEÍNAS DO CASULO DO BICHO-DA-
SEDA APLICÁVEIS À PERVAPORAÇÃO

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia
de Alimentos no Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos, Setor de
Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Vítor Renan da Silva

CURITIBA

2017

K18d

Karp, Joel Robert

Desenvolvimento e caracterização de membranas densas assimétricas derivadas das proteínas do casulo do bicho-da-seda aplicáveis à pervaporação / Joel Robert Karp. – Curitiba, 2017.
145 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2017.

Orientador: Vítor Renan da Silva .
Bibliografia: p. 140-145.

1. Filtração por membranas. 2. Bicho-da-seda. 3. Sericina. 4. Fibroína. 5. Blenda. 6. Pervaporação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Silva, Vítor Renan da. III. Título.

CDD: 660.284245



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JOEL ROBERT KARP** intitulada: **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DENSAS ASSIMÉTRICAS DERIVADAS DAS PROTEÍNAS DO CASULO DO BICHO-DA-SEDA APLICÁVEIS À PERVAPORAÇÃO**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 17 de Julho de 2017.

VITOR RENAN DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Avaliador Externo (UFPR)

DANIEL EIRAS

Avaliador Externo (UFPR)

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por Seu imenso amor e salvação, a Ele eternamente louvarei.

Aos meus pais, Ronald e Solange, pela educação, apoio e amor. Vocês foram e sempre serão essenciais para mim, as pessoas em quem mais me inspiro.

Aos meus irmãos Jessé, Jonathan e Susan, meus companheiros desde o nascimento. Vocês me ensinaram o valor da amizade.

À Tatiane, minha noiva, com quem anseio passar o resto da minha vida. Seu apoio na realização desta etapa da minha vida foi fundamental. Te amo imensamente.

Ao Vítor, meu orientador, que tanto me ajudou desde o princípio do trabalho, sempre incansável na busca pelo aprendizado. Sua orientação foi fundamental na realização deste projeto.

À Fabiane, pela sua grande contribuição e dedicação na parte analítica do projeto. Sua ajuda foi fundamental.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, na pessoa de sua coordenadora Prof^a Dr^a Michele Rigon Spier, pelo apoio recebido.

Ao Prof. Dr. Daniel Eiras e Prof. Dr. Fernando Voll por aceitarem fazer parte da banca e contribuírem neste projeto.

Aos colegas técnicos Jorge, Sheila, Andreia e Patrícia, pela ajuda na realização dos experimentos.

À Raquel, Isabel e demais colegas do Emultec, que tanto me ajudaram e proporcionaram alegrias durante a realização desta etapa.

À Prof^a Agnes, cujo apoio foi essencial do início ao fim do projeto, através da estrutura disponibilizada.

À Prof^a Dr^a Adriane Bianchi Pedroni Medeiros, vinculada ao PPGEBB, pela sua contribuição no final do projeto.

À Tâmisia e todos os colegas do LATOS pela colaboração.

Ao Prof. Dr. Marcelino Gimenes, filiado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, pela contribuição no fornecimento de matérias-primas no início deste projeto.

Agradeço à Cachaçaria Porto Morretes por me receber tão bem e acreditar no potencial do projeto. A parceria com a indústria enriquece o propósito do trabalho.

Aos docentes do departamento de Engenharia Química pelo conhecimento transmitido.

À Universidade Federal do Paraná, com a qual tive a honra de compartilhar os últimos oito anos da minha vida. Orgulha-me ter feito parte desta instituição.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo fomento.

Agradeço a todos que, de alguma, contribuíram nesta etapa da minha vida.

Percorram, irmãos, vossos caminhos, alegres, como heróis em conquista.”

Friedrich Schiller

RESUMO

Blendas hidrofílicas suportadas derivadas das proteínas do casulo do bicho-da-seda *Bombyx mori*, sericina e fibroína, com o álcool polivinílico (PVA) foram produzidas, caracterizadas e aplicadas na desidratação do etanol por pervaporação. Papel filtro tratado com silicone foi empregado como suporte poroso e dimetilureia (DMU) como agente reticulante. Ensaio físicos, morfológicos, térmicos e mecânicos foram conduzidos com o objetivo de caracterização das membranas produzidas. Os filmes produzidos pela técnica de espalhamento apresentaram-se homogêneos e sem defeitos visuais. As blendas de sericina e fibroína com o PVA foram empregadas em ensaios de pervaporação para desidratação do etanol, estudando a influência da temperatura, composição da solução de alimentação e pressão aplicada no permeado. Com um vácuo de 666,6 Pa e 20 °C de temperatura, para uma alimentação contendo 14,3% molar de água, ambas as blendas de sericina e fibroína apresentaram um fator de separação de 23,7, indicando que uma permeação preferencial à água foi atingida. Nas mesmas condições de pressão e temperatura, para um teor de água na alimentação de 98,7% molar, as blendas de sericina e fibroína apresentaram, respectivamente, fatores de separação de 1,5 e 3,0, correspondendo a uma separação menos eficiente. A composição da solução de alimentação se mostrou de grande influência nos ensaios de pervaporação, intumescimento e sorção seletiva, nos quais um comportamento distinto foi observado entre a permeabilidade dos componentes e o fator de separação obtido. Para maiores teores de água na alimentação, o intumescimento da blenda é mais expressivo, favorecendo a permeabilidade e, conseqüentemente, o fluxo de permeado de ambos os componentes ao passo que a eficiência da separação foi menor, pois o maior intumescimento favorece a permeação de todos os componentes presentes. Como comparação, ensaios de pervaporação também foram conduzidos com a membrana de PVA puro, nos quais foram identificados que a fase proteica das blendas é a principal responsável pela afinidade química, o PVA atuando essencialmente como copolímero. Como aplicação na indústria alimentícia, verificou-se a viabilidade técnica da aplicação da pervaporação no processamento de cachaça. Para a blenda de sericina e PVA, verificou-se remoção apreciável de água da cachaça clarificada a baixas temperaturas, preservando parte dos compostos aromáticos presentes.

Palavras-chave: Sericina. Fibroína. Blenda. Espalhamento. Pervaporação.

ABSTRACT

Hydrophilic supported blend membranes derived from the proteins of *Bombyx mori* silkworm cocoons, sericin and fibroin, with poly(vinyl alcohol) (PVA) were produced, characterized and applied in ethanol dehydration by pervaporation. Silicone treated filter paper acted as the porous layer and dimethylurea (DMU) as the crosslinking agent. Physical, morphological, thermal and mechanical assays were employed in order to characterize the membranes produced. The films produced by the casting method have shown to be homogeneous and without visual defects. Sericin and fibroin blends were applied in pervaporation experiments in order to dehydrate ethanol, evaluating the influence of composition and temperature of the feed solution as well as pressure on permeate stream. For a feed temperature of 20 °C and a pressure of 666,6 Pa on the permeate side and a feed water content of 14,3 mol%, both blends presented a separation factor of 23,7, indicating that a preferable water permeation was indeed achieved. At the same conditions of temperature and pressure, for a feed water content of 98,7 %molar, the sericin and fibroin blends led to a separation factor of 1,5 and 3,0, respectively, what indicates a less efficient separation. The feed composition has shown to be a major influence in pervaporation, swelling degree and preferential sorption experiments. Such experiments offered the conclusion that a different behaviour between the permeabilities of the components and the separation factor was observed, in a way that for higher feed water contents, the swelling degree of the membranes was more expressive, increasing the components permeabilities and, therefore, the molar permeation fluxes of both the components. The separation, however, was less efficient based on the lower separation factors achieved, since the increased swelling promotes a bigger permeation of all the components present. As a comparison, pervaporation runs were also carried out for the pure PVA membrane and the results indicated that the protein presented in the blends were the major influence on the blends' chemical affinity, the PVA acting mainly as a copolymer. As a possible application of the synthesized supported blends in food industry, it was also evaluated the technical viability of pervaporation in the cachaça processing. For the sericin/PVA blend, water was successfully removed from clarified cachaça at low feed temperatures, preserving part of the aroma compounds present.

Keywords: Sericin. Fibroin. Blends. Casting. Pervaporation

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	CICLO DE VIDA DO <i>B. MORI</i>	31
FIGURA 2 -	METAMORFOSE DO <i>B. MORI</i>	31
FIGURA 3 -	FORMAÇÃO DO CASULO.....	32
FIGURA 4 -	ESTRUTURA DA SEDA.....	33
FIGURA 5 -	ESTRUTURA PRIMÁRIA DA FIBROÍNA.....	34
FIGURA 6 -	ESTRUTURA SECUNDÁRIA FOLHA- β DA FIBROÍNA E OS AMINOÁCIDOS QUE A COMPÕE.....	34
FIGURA 7 -	REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENTRE A SERICINA E FIBROÍNA.....	36
FIGURA 8 -	REPRESENTAÇÃO DE DUAS FASES SEPARADAS POR UMA MEMBRANA SELETIVA.....	38
FIGURA 9 -	ILUSTRAÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO DE MEMBRANAS.....	40
FIGURA 10 -	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MODELO DE SORÇÃO-DIFUSÃO, ILUSTRANDO AS ETAPAS INDIVIDUAIS.....	42
FIGURA 11 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORÇA MOTRIZ NA PERVAPORAÇÃO.....	43
FIGURA 12 -	ESQUEMA DAS LIGAÇÕES CRUZADAS ENTRE AS CADEIAS NA BLENDAS PVA/SERICINA NA PRESENÇA DE DIMETILUREIA (DMU).....	58
FIGURA 13 -	FLUXOGRAMA GERAL DE CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS E BLENDAS SUPOSTADAS PELO MÉTODO ESPALHAMENTO.....	67
FIGURA 14 -	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO (EMULTEC-UFPR).....	75
FIGURA 15 -	ILUSTRAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO (EMULTEC-UFPR).....	76
FIGURA 16 -	DIAGRAMA DE BLOCOS PARA O PROCESSAMENTO DE CACHAÇA POR PERVAPORAÇÃO – PROCESSO I.....	80
FIGURA 17 -	DIAGRAMA DE BLOCOS PARA O PROCESSAMENTO DE CACHAÇA POR PERVAPORAÇÃO – PROCESSO II.....	81

FIGURA 18 - UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO (EMULTEC-UFPR).....	82
FIGURA 19 - PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL OPERANDO EM RECICLO TOTAL.....	83
FIGURA 20 - PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL OPERANDO EM BATELADA.....	84
FIGURA 21 - MICROGRAFIAS DE SUPERFÍCIE E SEÇÃO TRANSVERSAL DE BLENDA DE FIBROÍNA E PVA, OBTIDAS ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	91
FIGURA 22 - MICROGRAFIAS DE SUPERFÍCIE E SEÇÃO TRANSVERSAL DE BLENDA DE SERICINA E PVA, OBTIDAS ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	92
FIGURA 23 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA O SUPORTE POROSO.....	94
FIGURA 24 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA O PVA.....	95
FIGURA 25 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA A SERICINA.....	96
FIGURA 26 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA A FIBROÍNA.....	97
FIGURA 27 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA AS FORMULAÇÕES F/P-1 E F/P-2. INFLUÊNCIA DO RETICULANTE.....	99
FIGURA 28 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA AS FORMULAÇÕES S/P-2 E F/P-2.....	101
FIGURA 29 - ESPECTRO DE FTIR PARA A MEMBRANA S-2.....	102
FIGURA 30 - ESPECTRO DE FTIR PARA AS MEMBRANAS S-1 E S-2.....	103
FIGURA 31 - ESPECTRO DE FTIR PARA A MEMBRANA P-2.....	104
FIGURA 32 - ESPECTRO DE FTIR PARA AS MEMBRANAS S-2, S/P-2 E P-2.....	105
FIGURA 33 - EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NA COMPOSIÇÃO DO PERMEADO PARA AS BLENDA S/P-2 E F/P-2 PARA UMA SOLUÇÃO DE ETANOL E ÁGUA, DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A 20 °C E 666,6 Pa.....	107

FIGURA 34 - EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NO FATOR DE SEPARAÇÃO IDEAL PARA AS BLENDDAS S/P-2 E F/P-2 E PARA A MEMBRANA P-2 PARA UMA SOLUÇÃO DE ETANOL E ÁGUA, A 20 °C E 666,6 Pa.....	108
FIGURA 35 - FATORES DE SEPARAÇÃO REAL E IDEAL PARA DIFERENTES TEORES DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO (% MOLAR) PARA AS BLENDDAS S/P-2 E F/P-2.....	110
FIGURA 36 - EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NO FLUXO DE PERMEADO TOTAL, DE ÁGUA E DE ETANOL PARA A BLENDAA S/P-2 A 20 °C E 666,6 Pa.....	111
FIGURA 37 - EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NO FLUXO DE PERMEADO TOTAL, DE ÁGUA E DE ETANOL PARA A BLENDAA F/P-2 A 20 °C E 666,6 Pa.....	111
FIGURA 38 - EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NO FLUXO DE PERMEADO TOTAL, DE ÁGUA E DE ETANOL PARA A MEMBRANA P-2 A 20 °C E 666,6 Pa.....	112
FIGURA 39 - EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NA PERMEABILIDADE DA ÁGUA E DO ETANOL PARA A BLENDAA S/P-2 A 20 °C E 666,6 Pa.....	113
FIGURA 40 - EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NA PERMEABILIDADE DA ÁGUA E DO ETANOL PARA A BLENDAA F/P-2 A 20 °C E 666,6 Pa.....	113
FIGURA 41 - EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NA PERMEABILIDADE DA ÁGUA E DO ETANOL PARA A MEMBRANA P-2 A 20 °C E 666,6 Pa.....	114
FIGURA 42 - EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO (20, 40 E 60 °C) NO FATOR DE SEPARAÇÃO IDEAL PARA AS BLENDDAS S/P-2 E F/P-2 E PARA A MEMBRANA P-2 A 666,6 Pa.....	116
FIGURA 43 - EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO (20, 40 E 60 °C) NO FLUXO DE PERMEADO DE ÁGUA E ETANOL PARA A BLENDAA S/P- 2 A 666,6 Pa E TEOR DE ÁGUA DE 82,2 % MOLAR.....	117

FIGURA 44 - EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO (20, 40 E 60 °C) NO FLUXO DE PERMEADO DE ÁGUA E ETANOL PARA A BLENDAS F/P- 2 A 666,6 Pa E TEOR DE ÁGUA DE 91,0 % MOLAR.....	117
FIGURA 45 - EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO (20, 40 E 60 °C) NO FLUXO DE PERMEADO DE ÁGUA E ETANOL PARA A MEMBRANA P-2 A 666,6 Pa E TEOR DE ÁGUA DE 87,6 % MOLAR.....	118
FIGURA 46 - INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO NO GRAU DE INTUMESCIMENTO PARA AS BLENDAS F/P- 2 E S/P-2 EM CONDIÇÕES AMBIENTE...	122
FIGURA 47 - CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO EM ÁGUA PARA AS BLENDAS F/P-2 E S/P-2 EM CONDIÇÕES AMBIENTE.....	124
FIGURA 48 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA NO FLUXO DE PERMEADO NA CLARIFICAÇÃO DA CACHAÇA BRUTA EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	129
FIGURA 49 - ENSAIO EM BATELADA DE CLARIFICAÇÃO DA CACHAÇA BRUTA EM TEMPERATURA AMBIENTE E 0,275 BAR. VARIAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO COM O TEMPO DE CLARIFICAÇÃO.....	130
FIGURA 50 - FLUXO TOTAL DE PERMEADO NOS ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO PARA A CACHAÇA BRUTA (PROCESSO I) E CACHAÇA CLARIFICADA (PROCESSO II) NAS TEMPERATURAS DE 20 E 60 °C, A 666,6 Pa.....	132
FIGURA 51 - FATOR DE SEPARAÇÃO IDEAL NOS ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO PARA A CACHAÇA BRUTA (PROCESSO I) E CACHAÇA CLARIFICADA (PROCESSO II) NAS TEMPERATURAS DE 20 E 60 °C, A 666,6 Pa.....	133

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - AMINOÁCIDOS CONSTITUINTES DA SERICINA E FIBROÍNA.....	35
TABELA 2 - FORMULAÇÕES DAS MEMBRANAS E BLENDS PRODUZIDAS PELO MÉTODO DE ESPALHAMENTO.....	66
TABELA 3 - RESUMO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NOS ENSAIOS DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL VIA PERVAPORAÇÃO.....	79
TABELA 4 - RESULTADOS DE RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO AQUOSA DE SERICINA E COM CARBONATO DE SÓDIO A 5G/L.....	87
TABELA 5 - RESULTADOS DE ESPESSURA DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS DE ACORDO COM AS FORMULAÇÕES ESTABELECIDAS.....	88
TABELA 6 - RESULTADOS DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA E TEOR DE UMIDADE PARA DIVERSAS FORMULAÇÕES DE MEMBRANAS PRODUZIDAS.....	89
TABELA 7 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ELONGAÇÃO NA RUPTURA PARA DIVERSAS FORMULAÇÕES DE MEMBRANAS PRODUZIDAS.....	106
TABELA 8 - ENERGIAS DE ATIVAÇÃO PARA A ÁGUA E ETANOL NAS BLENDS S/P-2 E F/P-2 E PARA A MEMBRANA P-2 A 666,6 PA.....	118
TABELA 9 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NO PERMEADO NO FATOR DE SEPARAÇÃO IDEAL PARA AS BLENDS S/P-2 E F/P-2 E A MEMBRANA P-2.....	120
TABELA 10 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NO PERMEADO NO FLUXO TOTAL DE PERMEADO PARA AS BLENDS S/P-2 E F/P-2 E A MEMBRANA P-2.....	121
TABELA 11 - RESULTADOS DE SORÇÃO SELETIVA PARA AS BLENDS S/P-2 E F/P-2 À TEMPERATURA AMBIENTE, VARIANDO-SE A COMPOSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	125

TABELA 12 -	RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA A PERVAPORAÇÃO A PARTIR DA CACHAÇA BRUTA. COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO E PERMEADO, FLUXO DE PERMEADO E PERMEABILIDADE NA PRESSÃO DE 666.6 Pa, VARIANDO A TEMPERATURA DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	127
TABELA 13 -	RESULTADOS DE TURBIDEZ PARA AS AMOSTRAS DE CACHAÇA DECANTADA, CLARIFICADA E CONCENTRADA.....	130
TABELA 14 -	RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA A PERVAPORAÇÃO A PARTIR DA CACHAÇA CLARIFICADA. COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO E PERMEADO, FLUXO DE PERMEADO E PERMEABILIDADE NA PRESSÃO DE 666.6 Pa, VARIANDO A TEMPERATURA DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	131
TABELA 15 -	PERFIL AROMÁTICO DAS AMOSTRAS DE CACHAÇA BRUTA, COMERCIAL E CLARIFICADA. DADOS EM BASE MÁSSICA.....	133
TABELA 16 -	PERFIL AROMÁTICO DAS AMOSTRAS DE PERMEADO PROVENIENTES DOS ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO A PARTIR DA CACHAÇA BRUTA (PROCESSO I), NAS TEMPERATURAS DE 20 E 60 °C. DADOS EM BASE MÁSSICA.....	135
TABELA 17 -	PERFIL AROMÁTICO DAS AMOSTRAS DE PERMEADO PROVENIENTE DOS ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO A PARTIR DA CACHAÇA CLARIFICADA (PROCESSO II), NAS TEMPERATURAS DE 20 E 60 °C. DADOS EM BASE MÁSSICA.....	136

LISTA DE SIGLAS

AMOCO	-	<i>American Oil Company</i>
ANOVA	-	Análise de Variância
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	-	Refletância Total Atenuada
CAR/PDMS	-	Carboxen/poli (dimetil siloxano)
CG	-	Cromatografia Gasosa
CME	-	Centro de Microscopia Eletrônica
CR	-	Coefficiente de Rejeição de Sólidos
DMU	-	Dimetilureia
DTG	-	Derivada Termogravimétrica
EL	-	Elongação na Ruptura
EMULTEC	-	Laboratório de Emulsões
FTIR	-	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
GI	-	Grau de Intumescimento
HD	-	Hidrolisado
HS-CG	-	Cromatografia Gasosa com <i>Headspace</i>
IN	-	Instrução Normativa
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
NTU	-	Unidade Nefelométrica de Turbidez
ONS	-	Nanosílica Organofílica
PA	-	Para Análise (grau de pureza química)
PDMS	-	Poli (dimetil siloxano)

PSM	-	Processos de Separação por Membranas
PVA	-	Álcool Polivinílico
RT	-	Resistência à Tração
SE	-	Quantidade de sericina extraída
SFF	-	Solução Formadora de Filme
SPME	-	Microextração na Fase Sólida
TGA	-	Análise Termogravimétrica
UFPR	-	Universidade Federal do Paraná
WS	-	Solubilidade em Água

LISTA DE SÍMBOLOS

J_i	-	Fluxo molar do componente i
L_i	-	Coefficiente de proporcionalidade do coeficiente i
$\mu_{i,F}$	-	Potencial químico do componente i na alimentação
$\mu_{i,P}$	-	Potencial químico do componente i no permeado
x	-	Distância
R	-	Constante universal dos gases
a_i	-	Atividade do componente i
T	-	Temperatura
γ_i	-	Coefficiente de atividade do componente i
X_i	-	Fração molar do componente i
v_i	-	Volume molar do componente i
P	-	Pressão absoluta
N_i	-	Número de moles do componente i
D_i	-	Coefficiente de difusividade do componente i
Σ	-	Somatório de números
$X_{i,FM}$	-	Fração molar do componente i na interface da membrana com a alimentação
$X_{i,PM}$	-	Fração molar do componente i na interface da membrana com o permeado
l_M	-	Espessura da membrana

μ_i^{sat}	-	Potencial químico do componente i na saturação
$a_{i,F}$	-	Atividade do componente i na alimentação
P_F	-	Pressão na alimentação
P_i^{sat}	-	Pressão de saturação do componente i
$a_{i,P}$	-	Atividade do componente i no permeado
$\gamma_{i,P}$	-	Coefficiente de atividade do componente i no permeado
$X_{i,P}$	-	Fração molar do componente i no permeado
P_P	-	Pressão no permeado
$\gamma_{i,PM}$	-	Coefficiente de atividade do componente i na interface da membrana com o permeado
$X_{i,PM}$	-	Fração molar do componente i na interface da membrana com o permeado
K_i^G	-	Coefficiente de sorção do componente i na fase gás
$\gamma_{i,F}^G$	-	Coefficiente de atividade do componente i na alimentação (vapor hipotético)
$X_{i,F}^G$	-	Fração molar do componente i na alimentação (vapor hipotético)
$\gamma_{i,F}^L$	-	Coefficiente de atividade do componente i na alimentação (fase líquida)
$X_{i,F}^L$	-	Fração molar do componente i na alimentação (fase líquida)
$P_{i,F}$	-	Pressão parcial do componente i na

		alimentação
$Y_{i,FM}$	-	Coefficiente de atividade do componente i na interface da membrana com a alimentação
$X_{i,FM}$	-	Fração molar do componente i na interface da membrana com a alimentação
K_i^L	-	Coefficiente de sorção do componente i na fase líquida
$P_{i,P}$	-	Pressão parcial do componente i no permeado
Q_i^G	-	Permeabilidade do componente i na fase gás
H_i	-	Coefficiente de Henry do componente i em termos de volatilidade
Q_i^L	-	Permeabilidade do componente i na fase líquida
α	-	Fator de separação
Q_i	-	Permeabilidade do componente i
Q_j	-	Permeabilidade do componente j
J_{i0}	-	Fator pré-exponencial
Ea_i	-	Energia de ativação (permeação) do componente i
m_f	-	Massa de casulo após a extração
m_i	-	Massa de casulo antes da extração
ω	-	Conteúdo de umidade
m_0	-	Massa inicial de casulo (ensaios de umidade)
ms_f	-	Massa seca de casulo (ensaios de umidade)

m_{af}	-	Massa final de casulo (ensaios de solubilidade em água)
m_{ai}	-	Massa final de casulo (ensaios de solubilidade em água)
m_s	-	Massa de membrana intumescida (ensaios de grau de intumescimento)
m_{s0}	-	Massa inicial de membrana (ensaios de grau de intumescimento)
W_t	-	Massa de água absorvida no tempo t (ensaios de cinética de intumescimento)
W_f	-	Massa de água absorvida no equilíbrio (ensaios de cinética de intumescimento)
d_r	-	Distância de separação das garras no momento da ruptura (ensaios de propriedades mecânicas)
d_i	-	Distância inicial de separação das garras (ensaios de propriedades mecânicas)
F_m	-	Força máxima no momento da ruptura (ensaios de propriedades mecânicas)
A	-	Área da seção transversal da membrana
β	-	Seletividade de sorção
y_i	-	Fração mássica do componente i no vapor
y_j	-	Fração mássica do componente j no vapor
x_i	-	Fração mássica do componente i no líquido
x_j	-	Fração mássica do componente j no líquido
J	-	Fluxo total de permeado

A_m	-	Área efetiva da membrana (ensaios de pervaporação)
Q_A	-	Permeabilidade da água
Q_E	-	Permeabilidade do etanol
J_P	-	Fluxo total de permeado microfiltrado
S	-	Área de permeação da membrana (ensaios de microfiltração)
M_{PM}	-	Massa acumulada de solução permeada
$NTU_{PERMEADO}$	-	Turbidez do permeado clarificado (ensaios de microfiltração)
$NTU_{ALIMENTAÇÃO}$	-	Turbidez da alimentação (ensaios de microfiltração)
Ea_A	-	Energia de ativação de permeação da água
Ea_E	-	Energia de ativação de permeação do etanol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS.....	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	SEDA.....	30
2.1.1	Composição da Seda.....	33
2.1.2	Processamento da Seda.....	37
2.2	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	38
2.2.1	Pervaporação.....	40
2.3	CONFECÇÃO DE MEMBRANAS DENSAS.....	54
2.4	APLICAÇÕES DE MEMBRANAS DENSAS E PERVAPORAÇÃO NA DESIDRATAÇÃO DE SOLVENTES.....	56
2.5	APLICAÇÕES DA PERVAPORAÇÃO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS.....	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1	MATERIAIS.....	62
3.2	EXTRAÇÃO DA SERICINA.....	63
3.3	EXTRAÇÃO, DISSOLUÇÃO E DIÁLISE DA FIBROÍNA.....	64
3.4	CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS.....	65
3.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS.....	68
3.5.1	Avaliação Física das Membranas.....	68
3.5.2	Espessura.....	68
3.5.3	Conteúdo de Umidade.....	69

3.5.4	Solubilidade em Água.....	69
3.5.5	Grau de Intumescimento.....	70
3.5.6	Cinética de Intumescimento.....	71
3.5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
3.5.8	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	72
3.5.9	Análise Termogravimétrica.....	72
3.5.10	Propriedades Mecânicas.....	73
3.5.11	Sorção Preferencial.....	73
3.6	PERVAPORAÇÃO.....	74
3.6.1	Membrana.....	77
3.6.2	Desidratação do Etanol.....	77
3.7	ESTUDO DE CASO – PROCESSAMENTO DA CACHAÇA.....	79
3.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	86
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	87
4.1	EXTRAÇÃO DA SERICINA.....	87
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS.....	88
4.2.1	Avaliação Física das Membranas.....	88
4.2.2	Solubilidade em Água e Teor de Umidade.....	89
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	90
4.2.4	Análise Termogravimétrica.....	93
4.2.5	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	101
4.2.6	Propriedades Mecânicas.....	105
4.3	DESIDRATAÇÃO DE ETANOL VIA PERVAPORAÇÃO.....	107
4.3.1	Efeito da Composição da Alimentação.....	107
4.3.2	Efeito da Temperatura da Alimentação.....	115

4.3.3	Efeito da Pressão Aplicada no Permeado.....	119
4.4	GRAU E CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO.....	121
4.5	SORÇÃO SELETIVA.....	124
4.6	AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DA CACHAÇA POR PERVAPORAÇÃO	126
4.6.1	PROCESSO I.....	126
4.6.2	PROCESSO II.....	128
5	CONCLUSÃO	138
	REFERÊNCIAS	140

1 INTRODUÇÃO

A seda corresponde a uma classe de polímeros naturais de alta massa molar cuja composição é principalmente proteica. Embora também associada à insetos e algumas espécies de aranhas, mais comumente a seda é obtida através do casulo do bicho-da-seda *Bombyx mori*, constituído majoritariamente pelas proteínas fibroína e sericina em proporções médias de 70 e 30%, respectivamente.

A sericina é uma proteína majoritariamente hidrofílica complementar à formação do casulo, tradicionalmente descartada no processo de degomagem da indústria da seda. A fibroína é uma glicoproteína fibrosa, essencialmente cristalina e hidrofóbica, utilizada como fibra têxtil. Recentemente, os estudos destas proteínas têm-se centrado em encontrar aplicações viáveis em diversos ramos da indústria. A sericina possui diversas propriedades que possibilitam sua utilização para fins medicinais, cosméticos e em biomateriais. A fibroína também pode ser aproveitada nas formas de solução, pó e gel, dependendo da aplicação de interesse, em especial à confecção de biomateriais.

Dentre as aplicações de biomateriais na indústria alimentícia, também é crescente o interesse pelos processos de separação por membranas (PSM), dentre estes a pervaporação. Tal processo surge como uma alternativa atraente frente aos processos tradicionais devido à maior seletividade na separação aliada a menores gastos energéticos em comparação com processos tradicionais de separação, tais como destilação. A pervaporação possibilita, ainda, a separação de componentes em temperaturas mais brandas, condição ideal para compostos termosensíveis e voláteis.

Embora a sericina e fibroína já terem sido brevemente estudadas na confecção de membranas para pervaporação, a literatura carece de maior aprofundamento em relação à produção e aplicação das membranas da pervaporação, atualmente restrita à desidratação de solventes alcóolicos. Deve-se destacar, por fim, que a confecção de membranas representa significativa contribuição ao grupo, visando independência em relação à produtos comerciais.

O presente texto está estruturado em cinco capítulos. Neste primeiro, uma breve introdução e contextualização do tema foi apresentada e a seguir os

principais objetivos do trabalho serão expostos. O segundo capítulo engloba uma revisão mais aprofundada sobre o tema, referentes ao casulo do bicho-da-seda, sericina e fibroína, assim como a confecção e caracterização de biofilmes e um estudo dos processos de separação por membranas, com maior interesse à pervaporação.

O terceiro capítulo apresenta os materiais utilizados nos ensaios e as metodologias empregadas. Os resultados obtidos acerca das membranas produzidas e o emprego na desidratação de etanol são apresentados no quarto capítulo, o qual também aborda um estudo preliminar de aplicação da pervaporação no processamento de cachaça artesanal. As conclusões gerais deste trabalho são relatadas no quinto capítulo.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos a confecção de membranas assimétricas densas para pervaporação utilizando as proteínas do casulo do bicho-da-seda da espécie *Bombyx mori*, assim como a avaliação do potencial tecnológico do emprego destas membranas em processos de pervaporação.

Para isso, alguns objetivos específicos também foram delineados:

- Avaliar os processos de extração da sericina do casulo do bicho-da-seda;
- Obter a fibroína na forma solúvel em meio aquoso;
- Desenvolver, pela técnica de espalhamento, membranas assimétricas densas contendo sericina e fibroína, variando a concentração do copolímero e agente reticulante;
- Caracterizar as propriedades mecânicas, morfológicas, hidráulicas e térmicas das membranas produzidas;
- Avaliar o potencial tecnológico das membranas de sericina e fibroína no processo de separação de etanol e água por pervaporação;
- Avaliar a influência das variáveis operacionais do processo de pervaporação;

- Avaliar o emprego da pervaporação, com as membranas desenvolvidas a partir das proteínas do casulo do bicho da seda, no processamento da cachaça artesanal;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

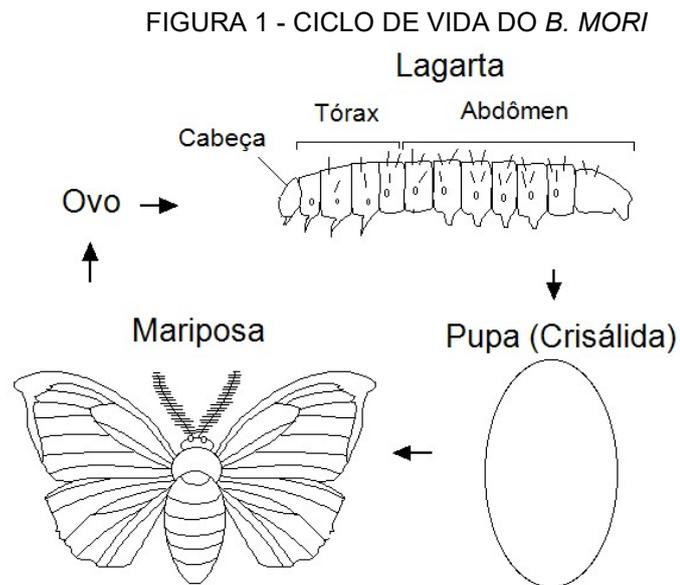
Neste capítulo será apresentada uma breve revisão da literatura abordando as principais características das proteínas do casulo do bicho-da-seda, juntamente com os fundamentos do processo de confecção de membranas e pervaporação para desidratação do etanol e processamento da cachaça artesanal.

2.1 SEDA

A seda é uma fibra natural de composição majoritariamente proteica. Apesar de naturalmente produzida por alguns insetos e aracnídeos, em geral a obtenção da seda gira em torno do *Bombyx mori*, uma espécie de mariposa conhecida popularmente como bicho-da-seda (PADAMWAR; PAWAR, 2004). O *B. mori* é originário do *Bombyx mandarina* (*Theophila mandarina*), apresentando características morfológicas semelhantes.

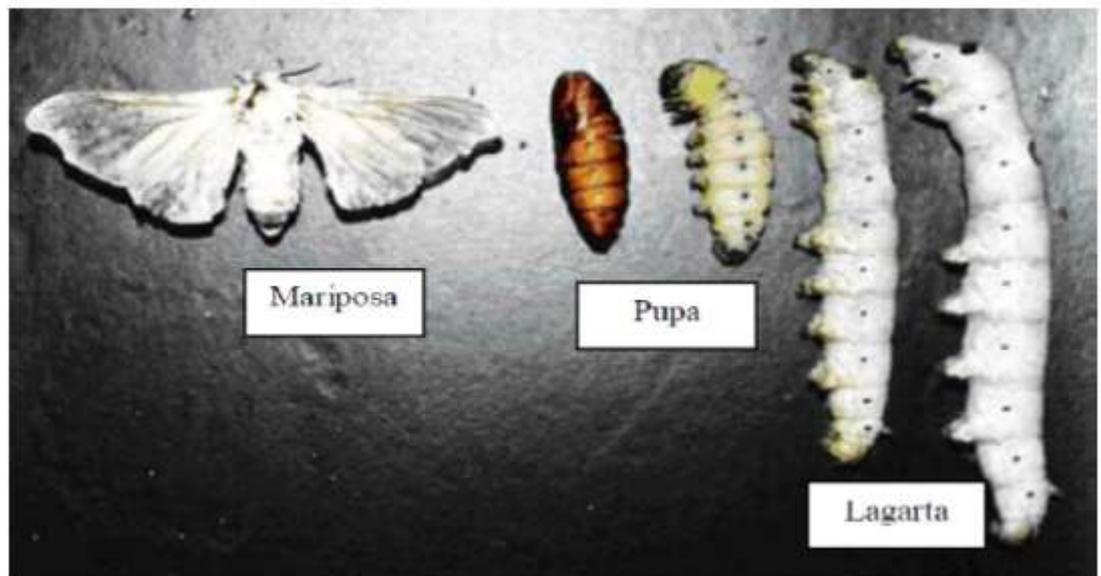
O bicho-da-seda é originário da China e há cerca de cinco mil anos é criado pelo homem para confecção de vestuário através da fibra da seda. Da China, o inseto foi introduzido no Japão, Turquestão, Grécia e, futuramente, a criação iniciou-se na europa. Acredita-se que o bicho-da-seda está presente no Brasil desde 1848. A Indústria de Seda Nacional S/A foi criada em 1922, na cidade de Campinas e, desde então, a sericultura tornou-se importante no cenário agroindustrial brasileiro. O estado do Paraná concentra, atualmente, a maior parte da produção nacional de casulos verdes, sendo que na safra de 2009/2010, a produção alcançou 4099 toneladas, correspondente a 92,34% da produção nacional. No cenário internacional, o Brasil encontra-se em quinto lugar na produção mundial de casulos verdes (SEAB, 2016).

O *B. mori* apresenta um ciclo de vida com quatro estágios distintos: ovos, lagartas, pupa (também denominada de crisálida) e mariposa, após o processo de metamorfose, conforme ilustrado nas Figuras 1 e 2.



FONTE: o autor (2017)

FIGURA 2 - METAMORFOSE DO *B. MORI*

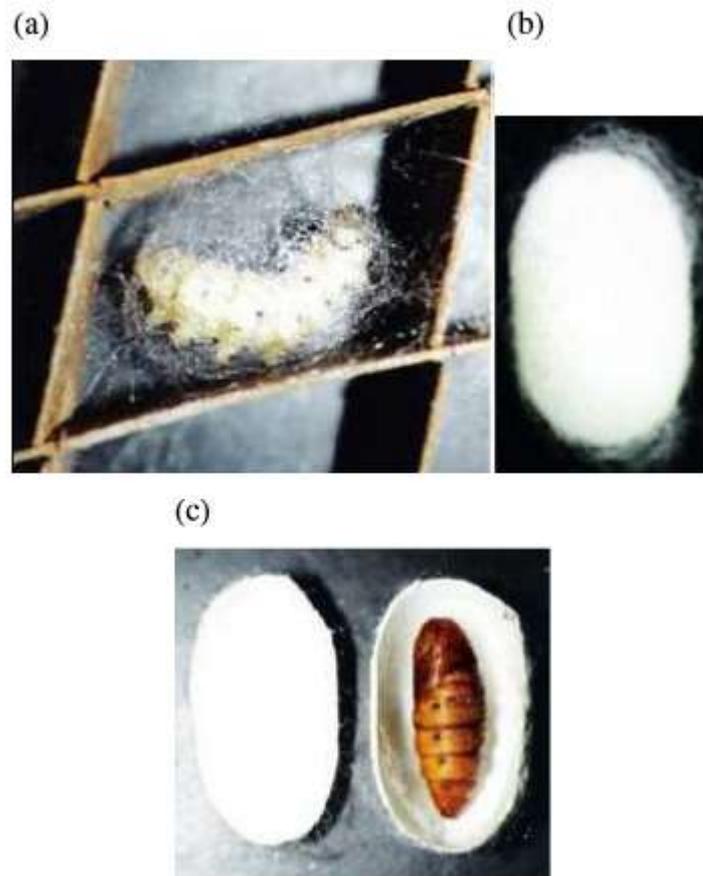


FONTE: MARCELINO (2008)

As lagartas são herbívoras, alimentando-se principalmente de folhas de amoreira. Esta fase é caracterizada em cinco estágios distintos, sendo que, após cinco semanas, já no quinto estágio, seu tamanho corresponde a quatro vezes o tamanho original e sua alimentação cessa, iniciando-se a transformação em

pupa e a fiação do casulo, o qual possui a função de proteção. A Figura 3 ilustra esta etapa do ciclo de vida do bicho-da-seda.

FIGURA 3 – FORMAÇÃO DO CASULO



FONTE: TURBIANE (2007)

NOTAS: (a) lagarta iniciando a fiação do casulo. (b) casulo. (c) pupa no interior do casulo

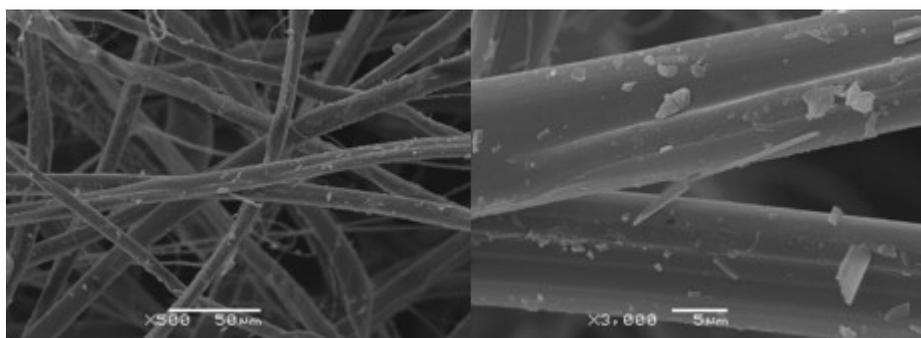
Após completa a fiação do casulo, inicia-se o processo de metamorfose do inseto; a fase adulta na forma de mariposa ocorre entre 15 e 18 dias após a conversão em crisálida. O período de vida da mariposa é de poucos dias, sendo que neste ocorre a produção dos ovos e o reinício do ciclo (HOLANDA; MATA; LIMA, 2004).

2.1.1 Composição da Seda

A seda obtida através do *B. mori* é um polímero natural de composição essencialmente proteica, constituída principalmente pela fibroína e sericina. No entanto, componentes complementares como cinzas, polissacarídeos e lipídeos podem ser detectados (PADAMWAR; PAWAR, 2004). A fibroína compõe 70 a 80% do casulo do bicho-da-seda. É uma proteína fibrosa caracterizada pelo alto teor de aminoácidos alifáticos, os quais conferem uma estrutura cristalina e essencialmente hidrofóbica à esta proteína (Li; LU; WU; TAN; MINOURA; KUGA, 2002).

A sericina constitui 20 a 30% da composição total do casulo. Como mostrado na Tabela 1, esta proteína possui 18 aminoácidos em sua estrutura, sendo que os aminoácidos polares, essencialmente serina, ác. aspártico e ác. glutâmico, correspondem a aproximadamente 54% de sua estrutura, ao passo que 10,51% está associado à fração apolar, essencialmente devido à glicina. No casulo, a sericina está presente na forma de goma, sendo que sua distribuição se dá entre dois filamentos de fibroína, conferindo propriedades mecânicas ao casulo, como ilustrado na Figura 4.

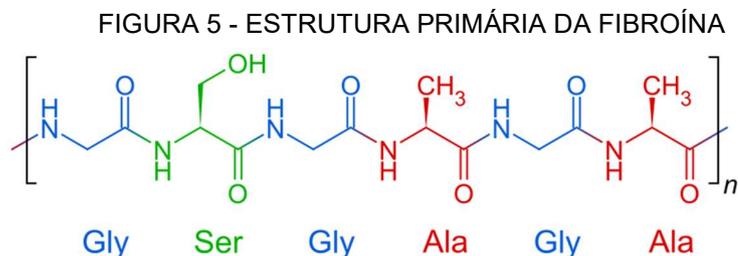
FIGURA 4 - ESTRUTURA DA SEDA



FONTE: o autor (2017)

A fibroína é uma glicoproteína em forma de bastonete, insolúvel em água, com massa molar de 25 a 300 kDa. Diferentemente da sericina, a fração de aminoácidos apolares é majoritária, sendo que destes destacam-se a glicina e alanina, responsáveis por aproximadamente 73% de sua estrutura. A

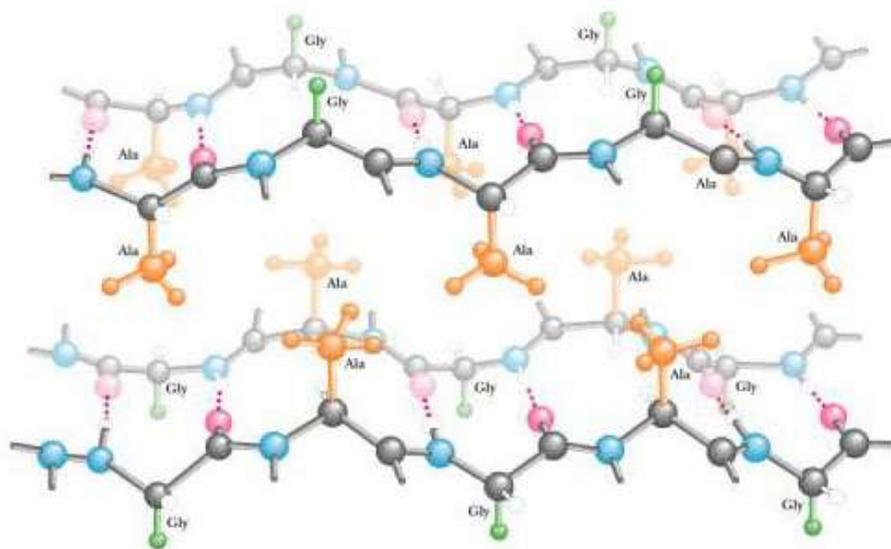
contribuição polar, caracterizada pela presença da serina, corresponde a 11,86% (Tabela 1). A disposição é conhecida pela estrutura primária da proteína, como ilustrado na Figura 5.



FONTE: Adaptado de NELSON E COX, 2011

A composição de aminoácidos da fibroína confere à mesma uma estrutura secundária específica, conhecida como folha- β antiparalela, justificando sua cristalinidade e propriedades mecânicas. Tal estrutura se caracteriza pela distribuição planar em forma de “fitas” e presença de ligações de hidrogênio entre estas, porém não no mesmo segmento. A estrutura secundária da fibroína é apresentada na Figura 6.

FIGURA 6 - ESTRUTURA SECUNDÁRIA FOLHA- β DA FIBROÍNA E OS AMINOÁCIDOS QUE A COMPÕE



FONTE: CONCORD (2016)

No entanto, tal estrutura, como já comentado, corresponde a aproximadamente 80% da composição total. O restante de sua composição é uma distribuição aleatória de outros aminoácidos, caracterizando uma região amorfa.

A estrutura da sericina é basicamente na forma randômica e amorfa, sendo que a estrutura secundária folha- β também pode ser encontrada em proporções menores (PADAMWAR; PAWAR, 2004). A Tabela 1 apresenta a composição de aminoácidos da sericina e fibroína.

TABELA 1 - AMINOÁCIDOS CONSTITUINTES DA SERICINA E FIBROÍNA

AMINOÁCIDO	SERICINA (%MOLAR) ¹	FIBROÍNA(%MOLAR) ²
Serina (Ser)	25,28	11,86
Ácido aspártico (Asp)	20,57	1,64
Glicina (Gly)	10,51	40,51
Treonina (Thr)	7,96	0,84
Ácido glutâmico (Glu)	7,90	2,01
Arginina (Arg)	5,26	0,88
Lisina (Lys)	4,68	0,14
Tirosina (Tyr)	4,47	1,59
Alanina (Ala)	3,97	32,28
Valina (Val)	3,79	4,20
Histidina (Hys)	1,75	-
Leucina (Leu)	1,36	0,68
Fenilalanina (Phe)	0,96	1,28
Isoleucina (Ile)	0,88	1,05
Cisteína (Cys)	0,72	0,02
Prolina (Pro)	-	0,71
Metionina (Met)	-	0,10
Triptofano (Trp)	-	0,21

FONTE: 1: ZHANG et al., 2006

2: PARK et al., 2002

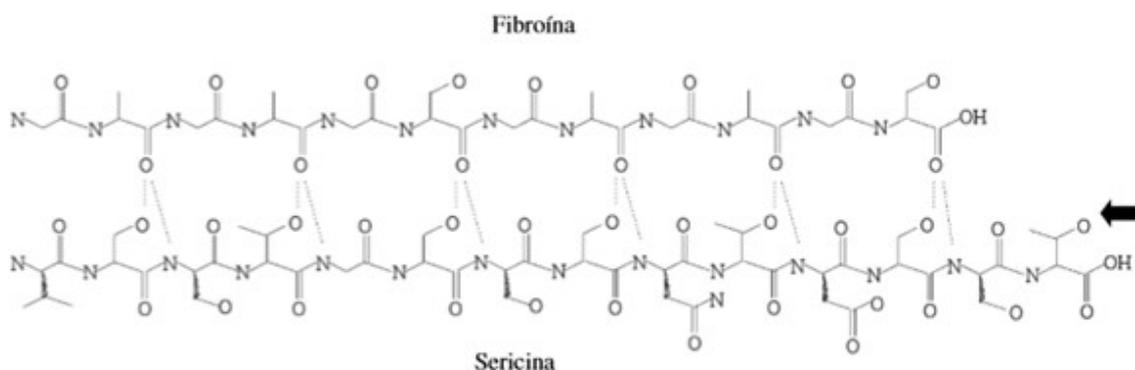
A sericina é uma proteína solúvel em água e, similarmente à fibroína, é uma macropoteína, sendo que sua massa molar pode variar de 10 até 300 kDa. A solubilidade em água é inversamente proporcional à sua massa molar, de forma que os menores peptídeos, inferiores a 20 kDa, são solúveis em água fria

e possuem maiores aplicações em cosméticos e medicamentos. Os maiores peptídeos, superiores a 20 kDa, são hidrosolúveis apenas à quente ao se trabalhar com valores de pH próximos ao da neutralidade, sendo que a solubilização em água a baixas temperaturas pode ser atingida em meio alcalino. São mais comumente aplicados na confecção de biomateriais, hidrogéis e tipos específicos de fibras. No processo de degomagem do casulo, as moléculas menores de sericina são extraídas com mais facilidade, sendo obtidas nos estágios iniciais do processo. As moléculas maiores, ao contrário, são obtidas no processamento final (ZHANG, 2002).

Ainda em relação à sua solubilidade, estudos indicam que a sericina pode ser classificada em sericina A, B ou C. O tipo A corresponde à camada mais externa, sendo insolúvel em água quente e possui aminoácidos como serina e glicina em sua composição, além de aproximadamente 17% de nitrogênio. A sericina B é a camada intermediária, sob hidrólise ácida é capaz de formar o tipo A. O último tipo de sericina é a camada mais interna, adjacente às fibras de fibroína. São insolúveis em água quente, sendo que sua remoção é feita através de hidrólise ácida ou alcalina a quente (PADAMWAR; PAWAR, 2004).

A Figura 7 ilustra de forma simplificada as ligações intermoleculares entre as moléculas de sericina e fibroína no interior do casulo. A molécula de sericina possui cadeia lateral composta por grupos hidroxila, carbonila e outros grupos amina que estão suscetíveis aos processos de reticulação por ligação cruzada e copolimerização, formando diversos tipos de materiais biodegradáveis (TAKASU; YAMADA; TSUBOUCHI, 2002).

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENTRE A SERICINA E FIBROÍNA



FONTE: Adaptado de LEE, 2004

2.1.2 Processamento da Seda

O processamento industrial da seda constitui no tratamento do casulo para a obtenção da fibra têxtil. Para isso, são utilizados processos de secagem, cozimento, degomagem e fiação. A etapa inicial consiste no processo de secagem dos casulos para reduzir a umidade dos mesmos, facilitando as etapas seguintes. Também possui como objetivo interromper o processo de metamorfose da pupa, o que causaria o rompimento do casulo. Nessas condições, o comprimento dos fios de seda nos casulos varia normalmente de 800 a 1500 metros, com espessura de 0,002 mm (HOLANDA; MATA; LIMA, 2004).

A etapa seguinte é o cozimento, caracterizada por tratamentos térmicos, a fim de facilitar o processo de fiação, através da fragilização da estrutura do casulo (ZANETTI; REIS, 2003). A fibra têxtil deve ser isenta de sericina, possibilitando a sua fiação e acentuando características desta proteína, como o brilho e suavidade ao toque. O processo de degomagem consiste na remoção da sericina e obtenção da fibroína pura, através de tratamentos ácidos ou alcalinos a elevadas temperaturas, ocasionando a hidrólise da sericina, sendo esta descartada no processo como efluente industrial (PADAMWAR; PAWAR, 2004).

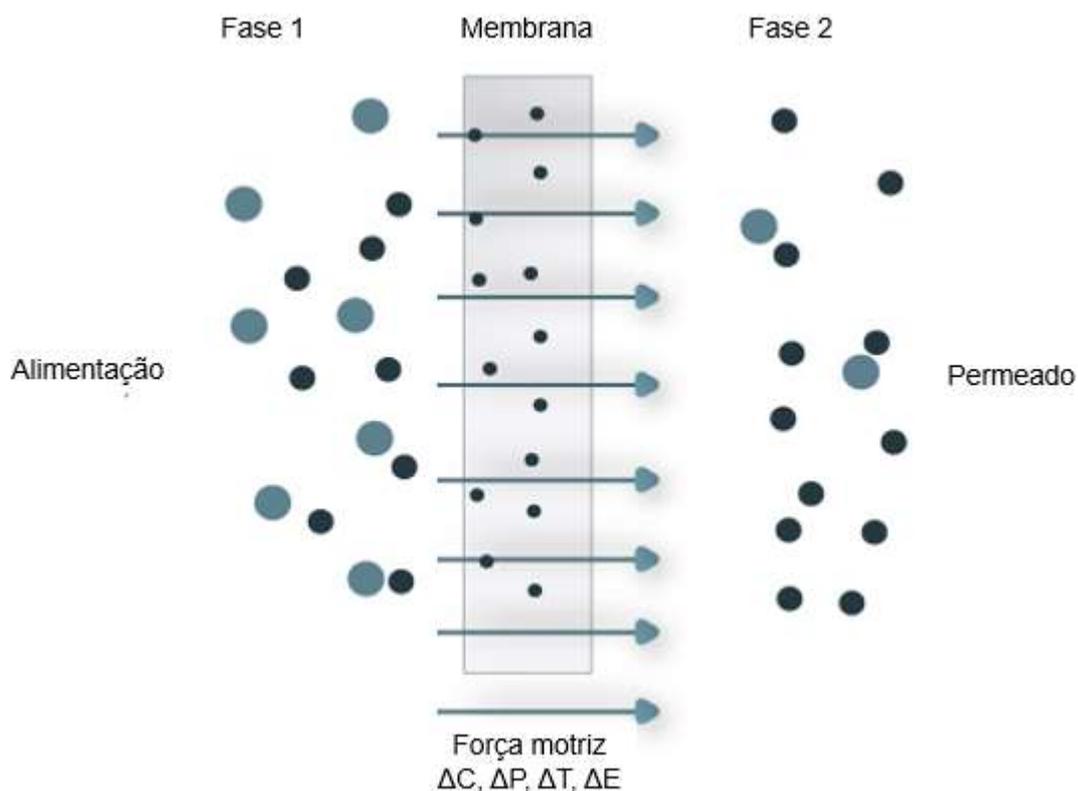
Estima-se que a produção mundial de casulos verdes seja de cerca de um milhão de toneladas ao ano. O processamento da seda bruta gera cerca de 50 toneladas de sericina anualmente, cuja recuperação e aproveitamento poderia representar uma economia significativa, acarretando em benefícios sociais e ambientais (ZHANG, 2002; WU; WANG; XU, 2007).

Dentre as aplicações da sericina e fibroína, tradicionalmente destacam-se a indústria farmacêutica, aliada à área médica. É crescente, no entanto, o interesse em relação às aplicações destas proteínas na síntese de biomateriais aplicáveis na engenharia. Dentre estas aplicações, pode-se citar a utilização em processos de adsorção e separação por membranas (PADAMWAR; PAWAR, 2004; CHEN; LI; SHAO; ZHONG; YU, 1999).

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Uma membrana é definida como uma barreira seletiva entre duas fases, restringindo em parte ou totalmente o fluxo de determinados componentes presentes na solução. A membrana pode ser de origem natural ou sintética e as fases por ela separadas podem ser líquidas ou gasosas. De acordo com a Figura 8, processos de separação com a presença desta barreira seletiva são denominados de processos de separação por membranas (PSM) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; NIGIZ; DOGAN; HIMIOGLU, 2012).

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DE DUAS FASES SEPARADAS POR UMA MEMBRANA SELETIVA



FONTE: Adaptado de MULDER, 1996

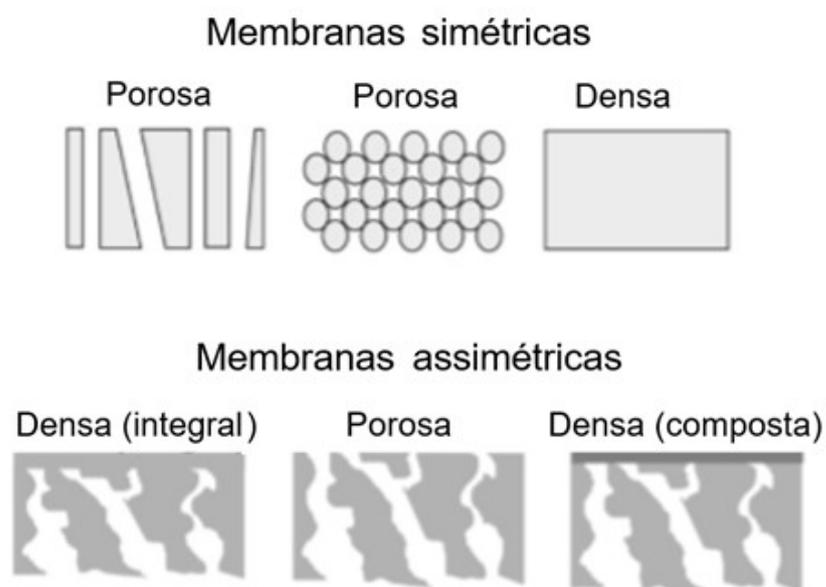
Os PSM são classificados como uma classe contemporânea de operações unitárias de separação com diversas aplicações, destacando-se a indústria petroquímica em geral, processos de separação de gases e a área médica como, por exemplo, com o emprego do rim artificial. Dentre outros

fatores, o crescente interesse nessa classe de operações se justifica pela ausência de mudança de fase durante a maioria dos processos de separação, o que acarreta em grande economia de energia frente a métodos tradicionais como destilação e evaporação. Além disso, os equipamentos dos PSM são mais compactos e simples, facilitando o *scale-up* e a manutenção (BOLTO; HOANG; XIE, 2011).

A Figura 9 ilustra as diferentes características morfológicas das membranas utilizadas nos processos de separação. A distinção se dá em duas classes principais: densas e porosas. Basicamente, a diferença entre estas é o mecanismo de transporte, devido às diferenças na morfologia. As membranas são consideradas densas quando o transporte acontece essencialmente por difusão, devido à ausência de poros. Deve-se ressaltar que em membranas densas há poros de ordem atômica, cuja dimensão, porém, não interfere no mecanismo de transporte. Nestes casos, um fator que tem muita importância é a natureza e estrutura da membrana, bem como a interação com a solução. Logo, a seletividade está associada à diferença de afinidade entre os componentes da solução e a barreira, acarretando em diferentes taxas de difusão na membrana. Já as membranas porosas se caracterizam pelo preenchimento dos poros pela fase em contato com a membrana. O transporte depende essencialmente do tamanho de moléculas e partículas da fase em relação ao tamanho característico do poro (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Ainda dentro dessas categorias, as membranas podem ser subdivididas em simétricas e assimétricas. A primeira subdivisão corresponde às membranas que não apresentam mudanças em suas características morfológicas ao longo de toda a sua espessura. As assimétricas não possuem estrutura constante, sendo, em geral, constituídas por uma região fina (densa ou porosa) suportada em uma estrutura porosa. Caso tais regiões sejam do mesmo material, a membrana é dita assimétrica integral e, quando são constituídas por diferentes materiais, é classificada como composta.

FIGURA 9 - ILUSTRAÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO DE MEMBRANAS



FONTE: Adaptado de HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006

Existem diversos tipos de PSM, dentre os quais destacam-se a microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e eletrodialise, que já se encontram em um estágio de otimização de processo que permite em casos específicos a concorrência do ponto de vista econômico com os processos de separação tradicionais. Em geral, ainda é recomendado empregar esses processos de separação em conjunto com outros tradicionais, cada qual atuando na faixa mais conveniente do ponto de vista técnico-econômico. No entanto, diversas separações não eram possíveis pelas vias tradicionais e foram agregadas como novos processos graças ao advento dos PSM, devido à alta seletividade das membranas utilizadas (GEORGE; THOMAS, 2011).

2.2.1 Pervaporação

A pervaporação é um processo de separação de misturas de líquidos miscíveis empregando membranas densas ou nanoporosas, na qual ocorre a evaporação parcial de componentes da mistura. A mistura líquida é posta em

contato com uma das fases da membrana, na qual se difunde e é vaporizada do outro lado, sendo o permeado obtido na fase de vapor (SUN; LU; XU, 2013).

O termo “pervaporação” foi introduzido no meio científico primeiramente por P. A. Kober em um artigo publicado no *Journal of the American Chemical Society*. A nomenclatura foi derivada dos processos de “permeação” e “evaporação” que ocorreu após o confinamento, sob ventilação forçada, de uma mistura de tolueno e água em um saco confeccionado por uma membrana natural de “collodium”. Percebeu-se que houve uma passagem preferencial da água pela membrana.

No ano de 1950, Binning e associados da *American Oil Company* (AMOCO) no Texas conduziram o primeiro grande trabalho sobre pervaporação (HO; SIRKAR, 1992). A primeira publicação foi de Heisler em 1956, cujo trabalho tratava da separação de mistura de etanol e água usando membranas de celofane.

A pervaporação começou a ser aplicada em larga escala em Bethenville, na França, em 1988 para produção de etanol anidro (TUSEL; BALLWEG, 1983). Atualmente, a pervaporação é um processo de separação que tem gerado interesse e um grande número de trabalhos publicados, principalmente em relação à separações azeotrópicas, obtenção de aromas e otimização do fluxo de permeado que, por ser em geral baixo, é um grande empecilho para esta técnica (SVANG-ARIYASKUL, 2005).

Em contraste com a grande maioria dos PSM, a pervaporação se destaca por possuir mudança de fase e, portanto, possui a desvantagem energética de necessitar de calor latente durante o processo (CHEN; LI; SHAO; ZHONG; YU, 1999). Assim como os demais PSM, a pervaporação corresponde a um processo fino e específico de separação, sendo geralmente associada à outros processos menos específicos e seletivos, em particular à destilação (NOBLE; STERN, 1995).

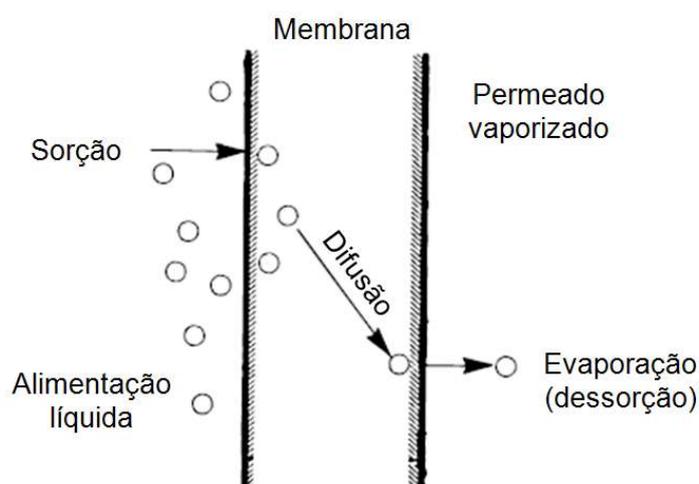
A separação por pervaporação pode ser descrita pelo modelo de solução-difusão ou sorção-difusão, no qual a separação é um resultado da sorção seletiva e difusão de um componente. Na interface da membrana ocorre o processo de sorção seletiva dos componentes com afinidade pela membrana. Estes sofrem, então, difusão através da membrana, facilitada devido à absorção

da solução de alimentação, provomendo inchaço e aumento dos espaços intersticiais da membrana, procedimento conhecido como intumescimento. Após a difusão, os componentes serão obtidos no lado do permeado após a última etapa, na qual ocorre a dessorção (BINNING; LEE; JENNING; MARTIN, 1961). Sendo assim, o processo de pervaporação ocorre em três etapas consecutivas.

- i. Sorção: Na interface membrana/líquido, a membrana sorve os componentes de acordo com o seu comportamento de sorção relativa.
- ii. Difusão: Os componentes sorvidos se difundem através da membrana intumescida sob um gradiente de potencial químico.
- iii. Dessorção: A dessorção do permeado vaporizado ocorre abaixo da película da membrana.

Estas etapas são ilustradas pela Figura 10. A dessorção no lado do permeado se dá pela evaporação do componente, sendo geralmente rápida, logo oferece baixa resistência ao processo. Sendo assim, a seletividade global depende das etapas de sorção e difusão. A primeira dependerá de parâmetros termodinâmicos relacionados à solubilidade dos componentes da alimentação na membrana, ao passo que a difusão é controlada pelo tamanho, forma do componente e volume livre da membrana intumescida.

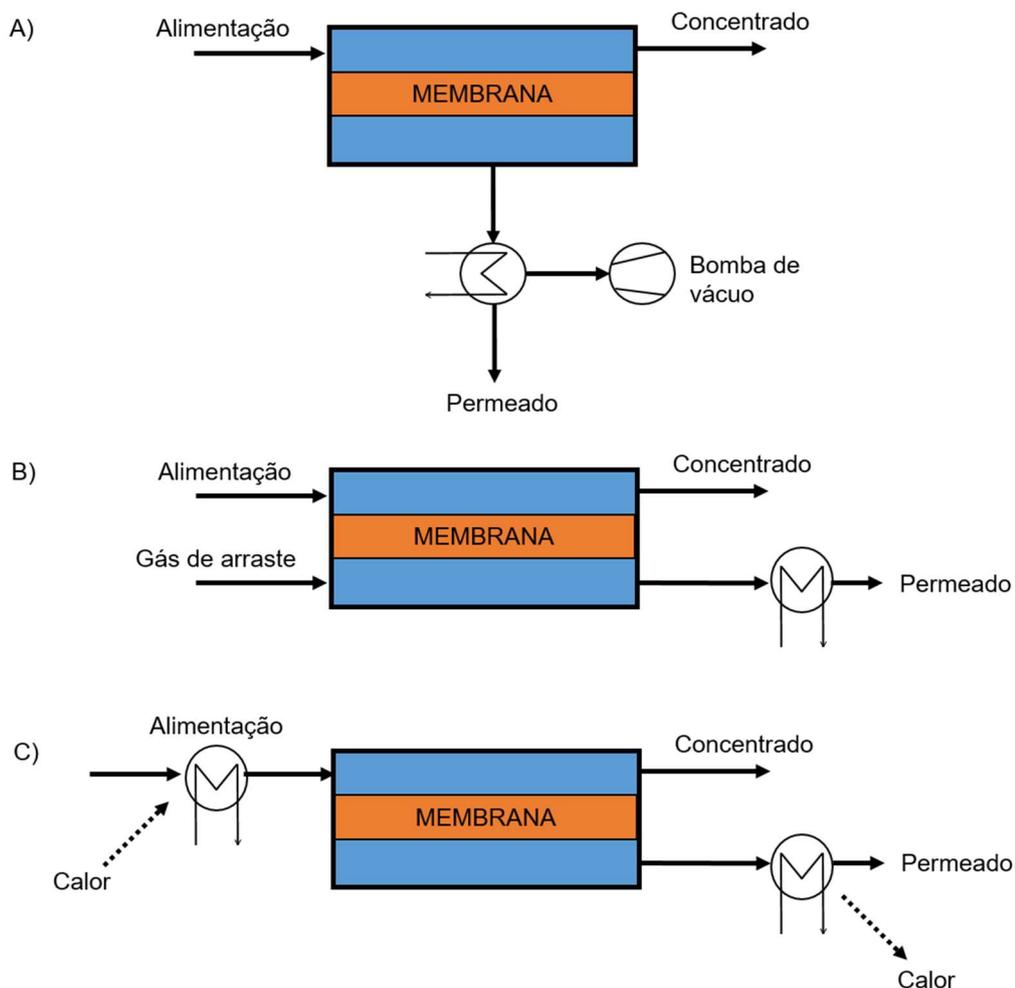
FIGURA 10 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MODELO DE SORÇÃO-DIFUSÃO, ILUSTRANDO AS ETAPAS INDIVIDUAIS



FONTE: Adaptado de FENG e HUANG, 1997

De acordo com os conceitos de transferência de massa, sabe-se que um processo de difusão ocorrerá sempre devido a um gradiente de potencial químico, sendo este a força motriz do processo. O gradiente pode ser gerado de diversas maneiras. Usualmente, a difusão ocorre devido à aplicação de forte vácuo no lado do permeado, mantendo a pressão parcial dos componentes no lado do permeado menor do que na interface da membrana. Aplicando-se uma corrente de gases inertes, tal diferença na pressão parcial também pode ser gerada. Uma outra maneira é aplicar um gradiente de temperatura entre as fases da membrana. Neste caso, o processo é conhecido como pervaporação térmica (THOMAS; GEROGGE, 2001).

FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORÇA MOTRIZ NA PERVAPORAÇÃO



FONTE: O autor, 1996

NOTAS: A) sistema à vácuo; B) com corrente de gás inerte; C) por gradiente de temperatura

A Figura 11 representa esquematicamente a pervaporação a vácuo (A), pervaporação com purga de gases inertes (B) e a pervaporação térmica (C).

O fenômeno de difusão é comumente tratado através da primeira lei de Fick, considerada como ponto inicial para a transferência de massa no processo de pervaporação. A primeira lei de Fick é representada pela equação 1:

$$J_i = -L_i \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1)$$

Sendo J_i o fluxo molar do componente i ; L_i um coeficiente de proporcionalidade do componente i , não necessariamente constante. μ_i é o potencial químico do componente i e x a distância na qual a transferência de massa é analisada.

Dentre os fatores que afetam o potencial químico de um componente, destacam-se a temperatura, pressão e a composição do sistema (KORETSKY, 2007). Cada um destes fatores deve, a priori, ser analisado individualmente para maior entendimento do processo. A contribuição da composição pode ser obtida através de uma das definições de potencial químico (SANDLER, 1999):

$$d\mu_i \equiv d(R \cdot T \cdot \ln a_i) \Big|_{P,T} \quad (2)$$

Na qual R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e a_i é a atividade do componente i . A pervaporação é um processo essencialmente isotérmico, logo, pode-se provar que a contribuição da composição se dá essencialmente devido à atividade do componente i . Pode-se reescrever a equação 2 da seguinte forma.

$$\partial\mu_i = R \cdot T \cdot \frac{\partial(a_i)}{a_i} \quad (3)$$

Deve-se lembrar que a atividade de um componente na fase líquida é descrita pelo produto do coeficiente de atividade (γ_i) pela razão molar (X_i) deste componente.

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad (4)$$

A contribuição da pressão no potencial químico é avaliada a partir do equacionamento genérico do potencial químico para processos isotérmicos (SMITH; VAN NESS, 1980).

$$d\mu_i = v_i \cdot dP + \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot dN_i \quad (5)$$

Na qual v_i é o volume molar do componente i , P é a pressão absoluta e N_i é o número de moles do componente i . A partir da equação 5, para considerar apenas a contribuição da pressão, deve-se realizar um processo análogo ao de derivação parcial do potencial químico, considerando a composição constante. Obtem-se, por fim, a contribuição da pressão no cálculo do potencial químico.

$$\partial\mu_i = v_i \cdot \partial P \Big|_{N_i} \quad (6)$$

Por fim, combinando as equações 3 e 6, obtem-se uma equação adequada para descrever o potencial químico do componente i , considerando as forças motrizes atuantes, a diferença de pressão e composição.

$$d\mu_i = v_i \cdot dP + R \cdot T \cdot \frac{d(a_i)}{a_i} \quad (7)$$

Diferentemente de outros PSM, em especial com membranas porosas, na pervaporação não há variação de pressão ao longo da espessura da membrana. Isto é, a pressão na membrana é mantida constante no valor da pressão de alimentação até o término da fase densa, região na qual o permeado

é evaporado. Logo, assume-se que, entre as interfaces da membrana densa, a pressão é mantida constante. Desta forma, a membrana atua de forma semelhante a de um líquido, distribuindo uniformemente a pressão (BAKER; WIJMANS, 1995). Deve-se ressaltar que o termo referente à pressão na equação 7 indica a influência da diferença de pressão entre as fases da alimentação e do permeado, ao longo da membrana, porém, a pressão é constante.

Pode-se, portanto, a partir desta hipótese, combinando as equações 1, 4 e 7, pode-se encontrar uma expressão matemática que descreva o fluxo do componente i na membrana, na qual apenas a contribuição da composição é significativa.

$$J_i = -\frac{L_i \cdot R \cdot T}{\gamma_i \cdot X_i} \cdot \frac{d(\gamma_i \cdot X_i)}{dx} \quad (8)$$

No mecanismo de separação descrito pelo modelo de sorção-difusão, tem-se que a variação na atividade de um componente pela membrana ocorre linearmente e de forma suave, indicando que o coeficiente de atividade do componente pode ser assumido como constante e a variação na atividade é devida apenas à variação da razão molar (BAKER; WIJMANS, 1995).

$$J_i = -\frac{L_i \cdot R \cdot T}{X_i} \cdot \frac{dX_i}{dx} \quad (9)$$

A equação 9 pode ser simplificada através da definição do coeficiente de difusividade, o qual funciona como um coeficiente de proporcionalidade entre a variação na razão molar com o fluxo.

$$D_i = \frac{L_i \cdot R \cdot T}{X_i} \quad (10)$$

Por fim, obtém-se a equação 11, relacionando o fluxo de permeado com a força motriz na membrana, descrita pela diferença na razão molar do componente i .

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dX_i}{dx} \quad (11)$$

Outra hipótese comumente assumida no modelo de sorção-difusão é que a difusividade permanece constante ao longo da membrana (FENG; HUANG, 1997). Dessa forma, é possível a integração da equação 11 através de toda a espessura da membrana.

$$J_i = D_i \cdot \frac{X_{i,FM} - X_{i,PM}}{l_M} \quad (12)$$

Na qual $X_{i,FM}$ e $X_{i,PM}$ são, respectivamente, a fração molar do componente i na interface da alimentação da membrana e na interface da membrana com o permeado.

Para dar continuidade ao equacionamento da pervaporação, deve-se obter expressões para as razões molares do componente i nas interfaces da membrana. Para isso, realiza-se a integração da equação 7 considerando as condições nas interfaces. A pervaporação visa a separação de misturas líquidas, isto é, nesta interface é assumida a hipótese de líquido incompressível. Para a interface com o permeado, tem-se que o vácuo aplicado é intenso, o que permite assumir a hipótese de gás ideal. Logo, as equações 13 e 14 representam, respectivamente, o potencial químico do componente i na alimentação e permeado, respectivamente. Adota-se o estado de saturação como referência.

$$\mu_{i,F} = \mu_i^{sat} + R \cdot T \cdot \ln a_{i,F} + v_i \cdot (P_F - P_i^{sat}) \quad (13)$$

$$\mu_{i,P} = \mu_i^{sat} + R \cdot T \cdot \ln a_{i,P} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P_P}{P_i^{sat}} \right) \quad (14)$$

Nas quais os sobescritos F e P representam, respectivamente, a alimentação e no permeado. Assumindo a condição de equilíbrio químico nas interfaces da membrana com o permeado.

$$\mu_i^{sat} + R.T.\ln(Y_{i,P} \cdot X_{i,P}) + R.T.\ln\left(\frac{P_P}{P_i^{sat}}\right) = \mu_i^{sat} + R.T.\ln(Y_{i,PM} \cdot X_{i,PM}) + v_i \cdot (P_F - P_i^{sat}) \quad (15)$$

Reescrevendo,

$$Y_{i,P} \cdot X_{i,P} \cdot \frac{P_P}{P_i^{sat}} = Y_{i,PM} \cdot X_{i,PM} \cdot \exp\left[\frac{v_i}{R.T} (P_F - P_i^{sat})\right] \quad (16)$$

Processos de pervaporação geralmente trabalham com baixas pressões no lado da alimentação, próximas a 1 bar, o que permite desprezar o último termo da equação, visto que este torna-se significativo apenas para pressões altas ou moderadas (KORETSKY, 2007). Ainda, Baker e Wijmans (1995) definem o coeficiente de sorção na fase gás (K_i^G), que relaciona a composição na interface da membrana com a solução adjacente, conforme equação 17.

$$K_i^G \equiv \frac{Y_{i,P}}{P_i^{sat} \cdot Y_{i,PM}} \quad (17)$$

Logo, pode-se obter uma expressão para a razão molar do componente i na interface da membrana com o permeado.

$$X_{i,PM} = K_i^G \cdot P_{i,P} \quad (18)$$

Raciocínio análogo deve ser feito para a interface da membrana com a alimentação. No entanto, como o interesse é de se obter uma expressão para a razão molar em função de um coeficiente de sorção no estado gasoso, de forma similar à interface com o permeado, deve-se considerar o equilíbrio químico da

interface da membrana com uma solução gasosa hipotética que, por sua vez, encontra-se em equilíbrio com a solução líquida da alimentação.

$$\mu_i^{sat} + R.T.\ln(y_{i,F}^G \cdot X_{i,F}^G) + R.T.\ln\left(\frac{P_F}{P_i^{sat}}\right) = \mu_i^{sat} + R.T.\ln(y_{i,F}^L \cdot X_{i,F}^L) + v_i \cdot (P_F - P_i^{sat}) \quad (19)$$

Realizando procedimento análogo ao da interface da membrana com o permeado, obtém-se a equação 20, que relaciona a composição da alimentação com a do gás hipotético.

$$X_{i,F}^L = \frac{Y_{i,F}^G \cdot P_{i,F}}{Y_{i,F}^L \cdot P_i^{sat}} \quad (20)$$

Considerando, agora, o equilíbrio entre a interface da membrana com a solução líquida de alimentação.

$$\mu_i^{sat} + R.T.\ln(y_{i,F}^L \cdot X_{i,F}^L) + v_i \cdot (P_F - P_i^{sat}) = \mu_i^{sat} + R.T.\ln(y_{i,FM} \cdot X_{i,FM}) + v_i \cdot (P_F - P_i^{sat}) \quad (21)$$

Analogamente, também pode ser definido o coeficiente de sorção na fase líquida (K_i^L), que relaciona a composição da solução de alimentação com a da membrana (BAKER; WIJMANS, 1995).

$$K_i^L = \frac{Y_{i,F}}{Y_{i,FM}} \quad (22)$$

Assim, é possível obter uma expressão para a razão molar do componente i na interface da membrana com a alimentação, conforme equação 23.

$$X_{i,FM} = K_i^L \cdot X_{i,F}^L \quad (23)$$

Substituindo a equação 20 e 22 na equação 23, pode-se relacionar a composição na interface da membrana também com um coeficiente de sorção na fase gás.

$$X_{i,FM} = K_i^G \cdot P_{i,F} \quad (24)$$

Substituindo as equações 18 e 24 na equação 12,

$$J_i = D_i \cdot K_i^G \cdot \frac{(P_{i,F} - P_{i,P})}{l_M} \quad (25)$$

Como já comentado, o modelo sorção-difusão descreve a separação na pervaporação como um conjunto das etapas de sorção e difusão. Logo, define-se um coeficiente global, que descreva a separação para um determinado componente. Este coeficiente usualmente é denominado de permeabilidade, o qual relaciona fluxo do componente i com a força motriz aplicada no processo. A permeabilidade na fase gás (Q_i^G) é definida pelo produto da difusividade e do coeficiente de sorção na fase gás, conforme equação 26 (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2009).

$$Q_i^G = D_i \cdot K_i^G \quad (26)$$

Assim, a equação 25 pode ser reescrita em termos de permeabilidade.

$$J_i = \frac{Q_i^G}{l_M} \cdot (P_{i,F} - P_{i,P}) \quad (27)$$

Da equação 20

$$P_{i,F} = \frac{X_{i,F}^L \cdot Y_{i,F}^L \cdot P_i^{sat}}{Y_{i,F}^G} \quad (28)$$

Baker e Wijmans (1995) descrevem, ainda, que o coeficiente de Henry em termos de volatilidade (H_i), o qual compara a composição da fase vapor em equilíbrio com a líquida, da seguinte maneira.

$$H_i = \frac{P_i^{sat} \cdot Y_{i,F}^L}{Y_{i,F}^G} \quad (29)$$

Substituindo a equação 29 em 28,

$$P_{i,F} = X_{i,F}^L \cdot H_i \quad (30)$$

O que possibilita reescrever a equação 27

$$J_i = \frac{Q_i^G}{I_M} \cdot (X_{i,F}^L \cdot H_i - P_{i,P}) \quad (31)$$

A equação 22 pode ser reescrita da seguinte forma

$$K_i^L = \frac{Y_{i,F}^L}{Y_{i,FM}} \cdot \frac{Y_{i,F}^G \cdot P_i^{sat}}{Y_{i,F}^G \cdot P_i^{sat}} \quad (32)$$

Substituindo as equações 17 e 29 na equação 32,

$$K_i^L = K_i^G \cdot H_i \quad (32)$$

A equação 32 pode ser reescrita em termos de permeabilidade através da equação 26, obtendo a equação 33, que relaciona a permeabilidade na fase líquida com a na fase gás através do coeficiente de Henry em termos de volatilidade.

$$Q_i^L = Q_i^G \cdot H_i \quad (33)$$

Por fim, podemos reescrever a equação 31 em função da permeabilidade na fase líquida. A equação 34 permite o cálculo da permeabilidade do componente i na fase líquida em função do fluxo de permeado obtido experimentalmente, assim como pela composição da solução de alimentação e pressão parcial do componente i no permeado.

$$J_i = \frac{Q_i^L}{l_M} \cdot \left(X_{i,F} - \frac{P_{i,P}}{H_i} \right) \quad (34)$$

Durante este desenvolvimento matemático, as seguintes hipóteses foram realizadas:

- (1) *Processo isotérmico;*
- (2) *Pressão constante na membrana igual à pressão da alimentação;*
- (3) *Coefficiente de atividade constante na membrana;*
- (4) *Difusividade constante ao longo da membrana;*
- (5) *Permeado encontra-se na condição de gás ideal;*
- (6) *Equilíbrio químico entre a interface da membrana com a solução adjacente.*

Tais hipóteses são comumente assumidas para quaisquer condições de operação da pervaporação. Não houve a consideração de solução ideal ou qualquer tipo de restrição quanto à composição da solução de alimentação.

A eficiência da membrana empregada em ensaios de pervaporação, também denominada seletividade da membrana, é medida através do fator de separação ou seletividade (α). Existem duas formas distintas para cálculo do fator de separação, sendo o primeiro através da relação entre as permeabilidades dos componentes individuais, de acordo com a equação 35. Neste caso, o fator de separação é dito fator de separação ideal (α_i) (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2009).

$$\alpha_i = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (35)$$

Outra maneira de calcular a seletividade da membrana é através da obtenção do fator de separação real (α_r), determinado através das composições das fases permeado e alimentação, conforme descrito pela equação 36, na qual y_i e y_j são, respectivamente, a fração molar dos componentes i e j no permeado. Analogamente, x_i e x_j representam a fração molar dos componentes i e j na alimentação, respectivamente. Os fatores de separação real e ideal tendem a ser distintos, especialmente nas aplicações de permeação de gases, nas quais o fenômeno de *fouling* é mais comum. Outros fatores contribuem para tal diferença, como diferença no diâmetro dos poros e a deformação das moléculas, possibilitando a permeação mesmo em poros menores. No caso da pervaporação, utiliza-se normalmente o conceito de seletividade ideal, sendo que os valores de seletividade serão diferentes apenas quando a presença de um componente afetar significativamente a permeabilidade do outro (BAKER; WIJMANS, 1995, DRIOLI; GIORNO, 2016).

$$\alpha_r = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (36)$$

Além da composição da alimentação, percebe-se pela equação 34 que a temperatura da solução de alimentação influencia consideravelmente o processo de pervaporação, afetando tanto a etapa de sorção seletiva do componente como a permeabilidade na membrana e a força motriz através do coeficiente de Henry. À medida que a temperatura aumenta, a frequência e a amplitude aumentam na cadeia polimérica. Como resultado, o volume livre da membrana é aumentado e, conseqüentemente, o fluxo de permeado. É conhecido e amplamente reportado na literatura que a influência da temperatura no fluxo de permeado se dá conforme relação típica de Arrhenius, de acordo com a equação 37 (GIMENES; FENG; LIU, 2007).

$$J_i = J_{i0} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_i}{R.T}\right) \quad (37)$$

Na qual J_{i0} é o fator pré-exponencial e Ea_i corresponde à energia de ativação de permeação do componente i . A partir da equação 37, tem-se que a energia de ativação de um componente pode ser obtida através do resultado experimental da variação do fluxo de permeado com a temperatura, através da inclinação da plotagem das curvas de acordo com a relação de Arrhenius. A energia de ativação é um parâmetro de grande importância pois ela descreve a influência da temperatura no fluxo de permeado de um componente. Valores de energias de ativação diferentes para distintos componentes indica que a influência da temperatura se dá de forma diferenciada, contribuindo para a permeação seletiva.

Por fim, é possível observar que o processo de confecção de membranas densas aplicáveis à pervaporação é de grande importância no processo, já que as variáveis intrínsecas das membranas apresentadas nesta seção são influenciadas pela composição e metodologia de confecção. Neste sentido, diversos estudos já foram realizados com membranas densas poliméricas. A fim de se aprimorar os resultados da separação por pervaporação, é comum o emprego de modificações químicas nas membranas. Diversos tratamentos químicos com sais, ácidos e outros compostos já foram reportados. Ainda, frequentemente recomenda-se a adição de outros compostos poliméricos sintéticos (copolímeros) à membranas derivadas de polímeros naturais, as quais passam a ser chamadas de blendas, possuindo características diferentes da membrana inicial (CHEN; LI; SHAO; ZHONG; YU, 1999).

2.3 CONFECÇÃO DE MEMBRANAS DENSAS

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação. As membranas densas, utilizadas no processo de pervaporação, são em geral produzidas por polímeros. Dentre estes, destaca-se o álcool polivinílico

(PVA) e poli (dimetil siloxano) (PDMS), polímeros de cadeia longa que conferem propriedades mecânicas desejáveis às membranas. No entanto, polímeros naturais também são aplicados na confecção de membranas densas em diversas aplicações do processo de separação por pervaporação (GOSAR; PREMAKSHI; KARIDUGANAVAR, 2017).

Os polímeros são formados por moléculas de grande tamanho e com interações intermoleculares intensas. Tais características conferem coesão e propriedades mecânicas desejáveis aos filmes (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os filmes densos possuem como desvantagem o baixo fluxo de permeado, em geral devido à grande espessura necessária para funcionalidade durante o processo, acarretando em restrições de transferência de massa difusiva. Para solução deste problema, desenvolveu-se as membranas densas assimétricas. Estas consistem de uma camada fina de filme denso, depositada em um material poroso que funciona como suporte. Assim, a seletividade da membrana é mantida pela pele densa e o fluxo permeado aumenta, pois a espessura desta pele densa é pequena (na ordem de microns) e o suporte poroso não oferece resistência significativa ao transporte (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Para a deposição desta camada densa sobre o suporte poroso, a principal técnica empregada é a denominada espalhamento. Este método consiste no espalhamento de uma solução diluída do polímero de interesse na superfície de uma membrana microporosa, seguida de evaporação controlada do solvente. Freddi et al. (1995) aplicaram esta técnica na síntese de blendas densas de fibroína com celulose aplicáveis à pervaporação, sendo que foi avaliada a influência da composição e preparo das blendas na sua estrutura e propriedades físicas.

2.4 APLICAÇÕES DE MEMBRANAS DENSAS E PERVAPORAÇÃO NA DESIDRATAÇÃO DE SOLVENTES

O etanol é um combustível renovável, geralmente produzido através de fermentação de biomassa. É utilizado em larga escala no Brasil, principalmente depois da implantação do Plano Álcool. Para permitir a sua utilização como combustível, o teor de água no etanol deve ser baixo, dificultando o processo de purificação devido ao ponto de azeotropia formado na mistura desses componentes. Nesse quesito, a pervaporação tem se mostrado uma alternativa viável para a purificação do etanol frente à processos tradicionais como destilação extrativa, os quais necessitam de alto gasto energético (GNANSOUNOU; DAURIAT, 2005).

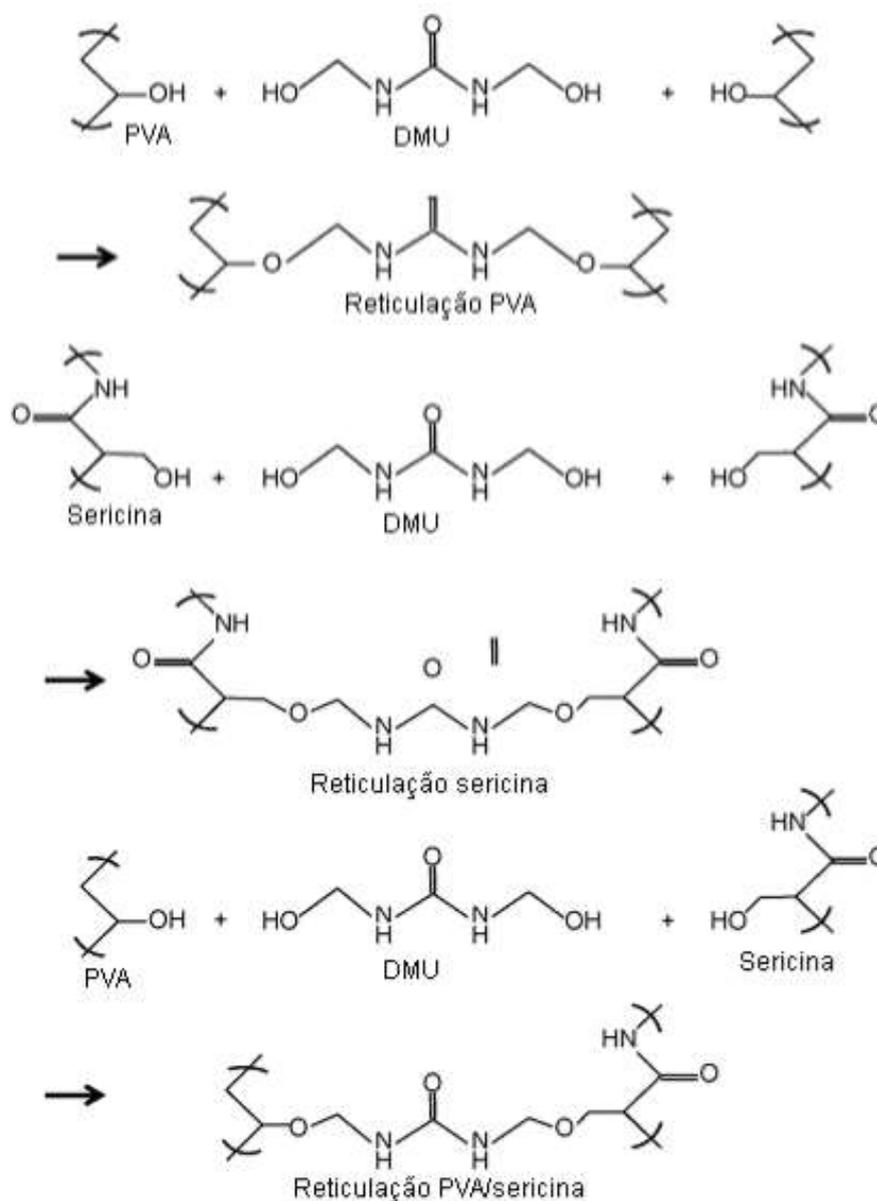
Nobrega et al. (1991) desenvolveram membranas densas a partir de diferentes polímeros comerciais com o objetivo de desidratação do etanol por pervaporação. Os polímeros utilizados foram acetato de celulose, acetato butirato de celulose e PVA. Foram submetidas à pervaporação soluções etanol/água com 50 e 95% de etanol. Foi verificado que as membranas de PVA forneceram melhores resultados em comparação com as demais, sendo que o fluxo de permeado foi de 1,5 L/h.m² e o fator de separação foi acima de 90.

Membranas compostas de PDMS e nanosílica organofílica (ONS) foram confeccionadas por Sun, Li e Xu (2013) com o objetivo de separar água de uma solução aquosa de etanol via pervaporação. A concentração de ONS variou de 0 a 10% em massa, sendo que na maior concentração foram obtidos os melhores resultados para a seletividade de solubilidade e seletividade de difusão. Variando-se a temperatura da alimentação de 30 a 70 °C, a seletividade de solubilidade aumentou, ao passo que a de difusão decaiu, apesar de uma alta inicial ter sido verificada. As membranas compostas PDMS/ONS apresentaram grandes vantagens em relação às produzidas apenas de PDMS em relação ao fluxo de permeado e fator de separação. A influência da intensidade do vácuo aplicado no lado do permeado também foi investigada. Para as membranas com 5% de ONS, percebeu-se um aumento no fluxo e no fator de separação com o aumento da intensidade do vácuo aplicado.

As proteínas do casulo do bicho-da-seda também já foram aplicadas na confecção de membranas para pervaporação. CHEN et al. (1999) produziram uma blenda de quitosana e fibroína, aplicando a membrana na separação de uma solução etanol/água. De acordo com os ensaios de pervaporação, concluiu-se que a blenda era seletiva para a água, mantendo-se o teor de fibroína abaixo de 40% em massa. Tal fato foi explicado devido às intensas ligações de hidrogênio entre a quitosana e a fibroína, diminuindo o volume livre e expondo os grupos hidrofílicos da quitosana. Também foi verificada a influência de condições de operação como temperatura e concentração de alimentação. O fluxo de permeado aumentou com a temperatura e o fator de separação apresentou valor máximo a 50 °C. Para soluções com baixo teor de água, abaixo de 15% em massa, houve um aumento do fluxo e teor de água no permeado com o aumento da concentração de água na alimentação.

A sericina também já foi utilizada para produção de membranas densas a fim de aplicação na desidratação do etanol por pervaporação. Gimenes et al. (2007) preparam membranas hidrofílicas de sericina e PVA, seguidas de tratamento químico utilizando dimetilureia (DMU) como agente reticulante, cujo objetivo é a promoção de ligações cruzadas entre as cadeias polipeptídicas e poliméricas, conferindo coesão aos filmes produzidos. A Figura 12 mostra como ocorrem as ligações entre as cadeias de sericina/PVA com o agente reticulante (DMU).

FIGURA 12 – ESQUEMA DAS LIGAÇÕES CRUZADAS ENTRE AS CADEIAS NA BLENDAS PVA/SERICINA NA PRESENÇA DE DIMETILUREIA (DMU)



FONTE: Adaptado de GIMENES; LIU; FENG (2007)

Para uma faixa de temperaturas de 50 a 70 °C, com uma solução de alimentação com 8,5% em massa de água obteve-se concentrações de 93,1 a 94,1 % em massa de água no permeado, correspondendo a um fator de separação de 145 a 172. Para fins de comparação, membranas puras de sericina e PVA também foram investigadas, submetidas a ensaios de pervaporação nas mesmas condições. Em geral, verificou-se que a seletividade é devida, principalmente, à seletividade à sorção do componente.

2.5 APLICAÇÕES DA PERVAPORAÇÃO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

A pervaporação, assim como outros PSM, são empregáveis na indústria alimentícia, principalmente em etapas de recuperação e concentração de compostos diluídos. Frequentemente a pervaporação é aplicada na recuperação de aromas e outros compostos termosensíveis, visto que a pervaporação permite o processamento de tais compostos a baixas temperaturas, evitando sua degradação térmica. Weschenfelder (2015) estudou a recuperação de aromas presentes no café por pervaporação com membranas comerciais de PDMS. Foi estudado o efeito da vazão e temperatura de alimentação e pressão do permeado na recuperação de oito compostos voláteis em regime permanente.

Uma potencial aplicação da pervaporação na indústria alimentos, ainda muito pouco avaliada, é no processamento de bebidas destiladas, tais como a cachaça. Neste sentido, o emprego de membranas densas hidrofílicas possibilitaria a retirada de água da bebida, em substituição ou auxílio ao processo clássico de destilação, reduzindo a exposição do produto a temperaturas elevadas, preservando parte da composição aromática do mosto fermentado.

Atualmente, cerca de 1,4 bilhão de litros de cachaça são produzidos anualmente no Brasil, indicando grande importância da bebida no cenário econômico nacional. No entanto, apesar da cachaça ter boa aceitação dentre os consumidores estrangeiros, apenas 15 milhões de litros do produto é exportado, devido à ainda baixa industrialização da cadeia produtiva brasileira, dificultando a padronização da aguardente e a sua exportação. Neste cenário, o desenvolvimento da cadeia produtiva da cachaça apresenta grande potencial econômico em relação à exportação, justificando aprimoramentos do processo do ponto de vista tecnológico visando a melhoria de qualidade do produto (BORTOLETTO; ALCARDE, 2015).

A cachaça é uma bebida destilada produzida a partir do caldo de cana fermentado. Também conhecida por aguardente de cana, é amplamente produzida em todo o país, porém os estados de São Paulo e do Nordeste concentram grande parte da produção nacional, correspondendo a, respectivamente, 50 e 30%. Em cenários internacionais, é a quarta bebida

destilada mais consumida no mundo, atrás da vodca, soju e baiju. Para fins de legislação, a cachaça, de acordo com a IN 13 de 29 de junho de 2005 é definida como a bebida com graduação alcoólica de 38% vol. a 54 % vol, cuja fermentação é devido à levedura *Saccharomyces cerevisiae* (BRASIL, 2005; BOSCOLO ; BEZERRA; CARDOSO; LIMA NETO; FRANCO, 2000).

O processo de produção da cachaça consiste basicamente na moagem da cana após a colheita, a qual possui a função de separação do caldo do bagaço, este que será usado como combustível na destilação. O caldo obtido é decantado e filtrado, seguindo para a etapa de fermentação após a adição de nutrientes específicos para padronização do caldo. A fermentação ocorre nas dornas em temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas, período no qual a fermentação se completa (MENDES FILHO; MOUCHREK; CASTRO; MARTINS; SOUZA, 2016).

Após a fermentação, o caldo de cana passa a ser chamado de vinho, composto principalmente por água e etanol, porém outros componentes também estão presentes em menor quantidade, denominados de “fração não álcool” ou “componentes secundários”, o qual conferem à cachaça sabor e aroma característicos. Dentre estes, destacam-se o acetaldeído, isobutanol, propanol, acetato de isoamila, acetato de etila, dentre outros.

Os componentes voláteis do vinho possuem diferentes graus de volatilidade, sendo possível a separação por processo de destilação. Assim, os componentes mais voláteis são recolhidos na primeira fração do destilado denominado de “cabeça”, usualmente descartada por ser a fração mais rica em contaminantes, e os menos voláteis nas frações finais, “cauda”. A porção intermediária é conhecida como “coração” e é constituída principalmente de frações medianamente voláteis, como o etanol. Logo, esta fração apresenta maior interesse econômico (BIZELLI; RIBEIRO; NOVAES, 2000).

Em geral, os aromas são compostos bastante voláteis e termosensíveis e, no caso específico da cachaça, muitos deles se volatilizam a temperaturas próximas à ambiente. Ainda, como a destilação se dá usualmente em temperaturas próximas a 90 °C, diversos destes compostos não são aproveitados no processo, sendo descartados junto com o restante da fração “cabeça”. Como alternativa a este processo clássico de produção de cachaça,

sugere-se a pervaporação como meio de concentração do etanol, que oferece a possibilidade de separação a baixas temperaturas, evitando, assim, a perda de compostos aromáticos e a formação de compostos carcinogênicos, tais como carbamatos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os casulos verdes foram doados por produtores da região noroeste do Estado do Paraná, nas proximidades da cidade de Maringá.

Os processos de extração da sericina foram conduzidos com água deionizada e com solução aquosa de carbonato de sódio anidro (PA, Quimibras, RJ). Foram utilizados banho ultratermostático (Quimis) e autoclave vertical (Phoenix, Araraquara SP).

Para a solubilização da fibroína, foi utilizado cloreto de cálcio dihidratado (PA, Neon, SP) e etanol absoluto (Panreac). Na etapa de diálise da fibroína, foram utilizadas uma membrana de diálise de celulose de aproximadamente 150 mL de capacidade (Sigma- Aldrich, EUA), acetato de amônio (PA, Fmaia) e azida sódica (PA, Merck, Alemanha).

Para a confecção das membranas, as macromoléculas utilizadas foram as proteínas sericina e fibroína obtidas a partir dos casulos do bicho-da-seda *Bombyx mori*. PVA (99% hidrolisado (HD), Sigma-Aldrich) e Dimetilureia (DMU) (>99%, Sigma-Aldrich, Alemanha) foram empregados como copolímero e agente reticulante, respectivamente. Agitador mecânico (IKA RW 20) e estufa com circulação de ar (Novaética) foram utilizados no decorrer da confecção.

As membranas foram confeccionadas em placas de acrílico quadradas de 144 cm². Como suporte poroso para os filmes foi utilizado papel filtro quantitativo de acetato de celulose tratado com silicone (Whatman 1 PS No 2200 125).

Os ensaios de pervaporação para desidratação de etanol foram conduzidos com água deionizada, etanol 94 °GL (Alphatec) e etanol anidro (Panreac). As análises químicas empregaram o método de Karl-Fischer (PerkinElmer), utilizando metanol seco (Panreac) como solvente e reagente de titulação Aquametric Composite 5 RV (Panreac).

Cachaça bruta (caldo de cana fermentado) e a cachaça comercial não envelhecida foram gentilmente fornecidas pela cachaçaria Porto Morretes, para

avaliação do potencial tecnológico da pervaporação, empregando as membranas produzidas no processamento da cachaça.

3.2 EXTRAÇÃO DA SERICINA

As amostras de casulo foram inicialmente cortadas em pedaços reduzidos de aproximadamente 0,5 cm² para auxílio na extração a ser realizada em frascos Erlenmeyer de 500 mL. Para a produção de membranas, deseja-se apenas as moléculas maiores de sericina, desprezando aquelas menores de 60 kDa (GIMENES; LIU; FENG, 2007). Sendo assim, a extração de sericina foi realizada em duas etapas. A primeira, responsável pela extração de moléculas menores, foi realizada em banho a 80 °C durante 45 minutos. Cerca de 12,5 g de casulo previamente picado foram imersos em 350 mL de solução extratora.

Realizada a primeira etapa da extração, conduziu-se um processo de filtração à vácuo, com papel filtro qualitativo (Whatman) previamente seco a 105 °C por uma hora e pesado. A solução obtida foi descartada. A massa restante de casulos foi seca em estufa a 105 °C por 12 horas e acondicionada em dessecadores por 30 minutos para estabilização da temperatura e novamente teve sua massa medida para cálculo do rendimento de extração inicial.

A segunda etapa possui como objetivo a extração de moléculas de sericina de maior cadeia molecular. Desejando-se obter uma solução aquosa de sericina com aproximadamente 20 g de proteína por litro de solução, a massa restante obtida na primeira extração foi imersa em 125 mL de solução extratora (relação entre a massa de casulo e volume de solução extratora de 10 %). A extração foi conduzida em autoclave vertical a 120 °C por 20 minutos. Após filtração à vácuo para obtenção da solução proteica, a massa restante de casulos foi seca, pesada e descartada. O cálculo do rendimento das etapas de extração foi realizado de acordo com a equação 38:

$$SE (\%) = 1 - \frac{m_f}{m_i} \quad (38)$$

Sendo SE a quantidade de sericina extraída, definida como rendimento de extração ou a taxa de degomagem. m_i e m_f são, respectivamente, a massa de amostra antes e depois da extração (g).

Também foi realizado um procedimento de precipitação do solvente da solução de sericina, a fim de obtê-la na forma de pó. Tal procedimento consistiu em armazenamento da solução de sericina em congelador por duas semanas, após tal período parte da água da solução foi removida por precipitação no descongelamento. A solução restante de sericina foi então seca em estufa a 60 °C até massa constante e moída, obtendo-se a sericina em pó.

3.3 EXTRAÇÃO, DISSOLUÇÃO E DIÁLISE DA FIBROÍNA

Para a obtenção da fibroína solubilizada em meio aquoso, os casulos foram cortados em pedaços de aproximadamente 3 cm² e submetidos a um processo de extração completa da sericina, mediante processo de degomagem empregando uma solução extratora contendo carbonato de sódio anidro com concentração de 5 g/L. Em um frasco Erlenmeyer foram adicionados 3,5 g de casulos para 350 mL de solução extratora (relação entre massa de casulo e volume de solução de 1 %). Para obtenção da fibroína pura, a extração foi realizada em duas etapas em autoclave a 120 °C, durante 20 minutos.

Após as extrações, foi conduzida uma filtração à vácuo análoga à da extração da sericina, porém a fibroína foi lavada com água deionizada quente diversas vezes. A solução obtida, contendo sericina hidrolisada, foi então descartada. Após secagem a 105 °C por 12 horas e obtenção da massa residual de casulo, realizou-se a segunda etapa de extração igual à primeira, cujo objetivo é remover pequenas quantidades residuais de sericina. As demais etapas foram repetidas. Ao final deste processo obtem-se a fibroína pura, já em aspecto de “algodão” devido ao processo de degomagem. O cálculo do rendimento é realizado da mesma forma para a extração da sericina.

Para a confecção das membranas, é necessário fazer a solubilização da fibroína, obtendo uma solução límpida isenta de partículas insolúveis. Para isto, deve-se romper as interações principais entre os bastonetes de proteína, de

forma a manter o tamanho original e estrutura primária da mesma, isto é, não deve ocorrer o fenômeno de hidrólise (LI; LU; WU; TAN; MINOURA; KUGA, 2002).

Para a dissolução da fibroína, preparou-se uma solução de cloreto de cálcio dihidratado, etanol absoluto e água, nas proporções molares de 0,6:1:3, respectivamente. A relação entre a massa de fibroína e volume de solução extratora é de 10 %, isto é, para cada 10 g de fibroína a ser solubilizada, serão necessárias 100 mL de solução. A solubilização foi realizada em banho a 80 °C durante 3 horas, sob agitação de 600 rpm. A concentração final da solução foi ajustada mediante adição de água deionizada até o valor de 5 % (m/m).

Para a remoção dos sais que foram adicionados, é necessário um processo de diálise da solução antes de sua utilização na confecção de membranas. Aproximadamente 70 g de solução de fibroína foi transferida para a membrana de diálise, sendo que o processo ocorreu em banho de gelo contra uma solução tampão de acetato de amônio a 10 mM durante três dias, sob agitação de 280 rpm, com frequentes trocas da solução de diálise. Ao final da diálise, a massa de solução foi medida e a solução diluída até 4% em massa. A membrana de diálise, depois de devidamente limpa, foi armazenada em geladeira em solução de azida sódica a 2.10^{-5} % (m/v).

3.4 CONFECÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas foram confeccionadas de acordo com o método espalhamento. Foram produzidas blendas de sericina, fibroína e PVA em diferentes composições, reticuladas com duas concentrações diferentes de DMU. A necessidade das proteínas se dá, principalmente, devido à sua afinidade química, ao passo que o PVA e DMU visam fornecer, respectivamente, propriedades mecânicas e reticulação do polímero. A Tabela 2 mostra as formulações das membranas e blendas produzidas. A composição da membrana exclui a quantidade de reticulante e é calculada em base seca. Analogamente, a concentração de reticulante utilizada é dada em função da composição em base seca.

TABELA 2 - FORMULAÇÕES DAS MEMBRANAS E BLENDA PRODUZIDAS PELO MÉTODO ESPALHAMENTO

FORMULAÇÃO	COMPOSIÇÃO DA MEMBRANA (% MÁSSICA)			DMU (% MÁSSICA)
	SERICINA	FIBROÍNA	PVA	
S-1	100	0	0	15
S-2	100	0	0	40
S/P-1	50	0	50	15
S/P-2	50	0	50	40
P-1	0	0	100	15
P-2	0	0	100	40
F-1	0	100	0	15
F-2	0	100	0	40
F/P-1	0	50	50	15
F/P-2	0	50	50	40

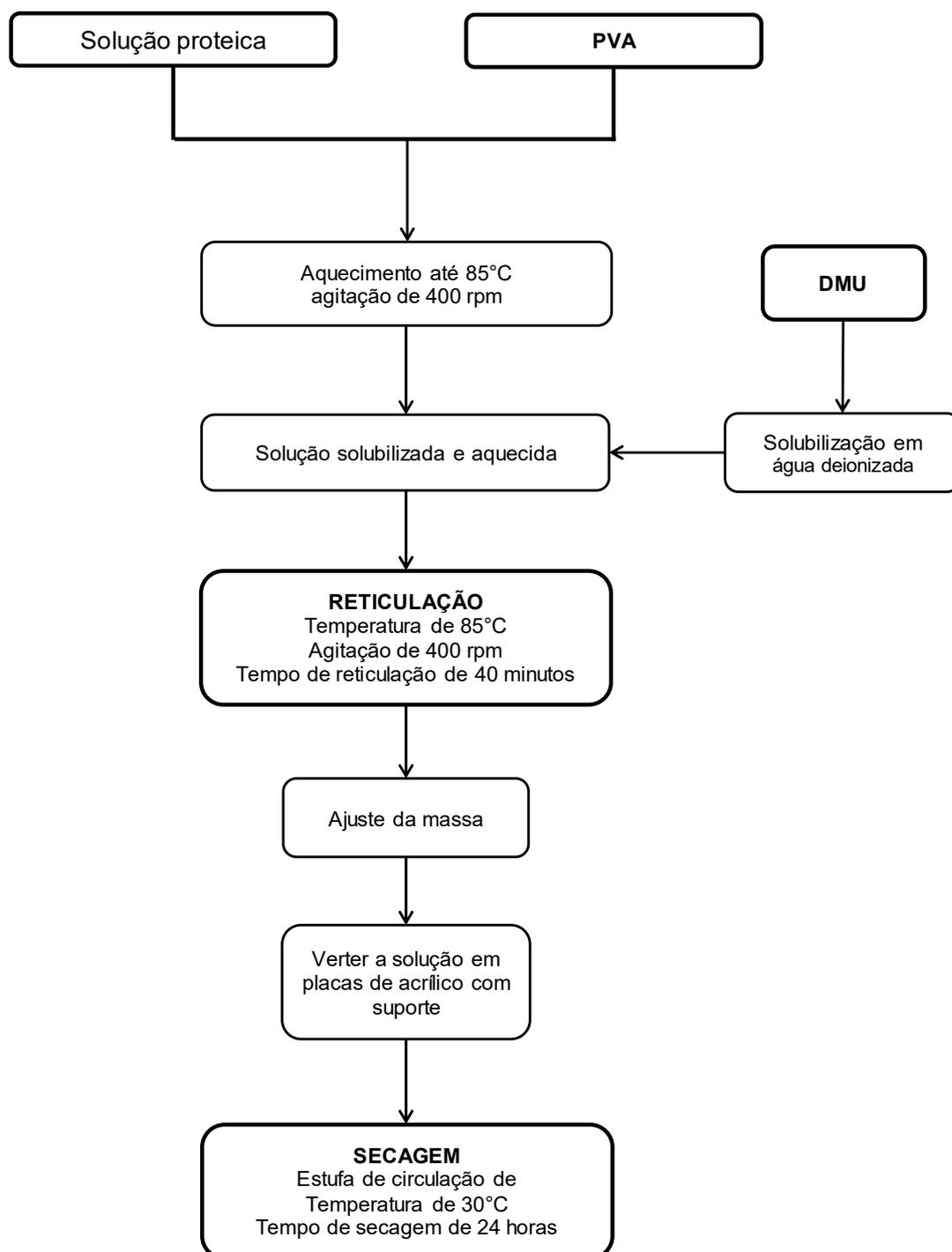
FONTE: o autor (2017)

Para a confecção das membranas e blendas, a etapa inicial consistiu dissolver o PVA em água deionizada à quente, obtendo uma solução de 5% (m/v). Esta solução deve ser adicionada à de proteína, conforme formulação dos filmes, seguida de aquecimento em banho até 85 °C, sob agitação mecânica de 400 rpm. Esta temperatura corresponde à ótima para a reticulação química (GIMENES; LIU; FENG, 2007). Obtendo a solução homogeneizada na temperatura desejada, adicionou-se o agente reticulante na devida proporção, previamente solubilizado em água deionizada. A solução foi mantida nas mesmas condições de temperatura e agitação por 40 minutos, período no qual a reticulação química se encerra e a solução foi retirada do banho.

A massa da solução foi corrigida através de adição de água deionizada. Após a solução formadora de filme (SFF) ser finalizada, uma massa pré-definida da solução foi vertida nas placas de acrílico. Para as blendas contendo sericina e PVA, o suporte foi adicionado primeiro, de forma a permanecer entre a placa e a solução. Para as membranas de fibroína, devido às distintas propriedades da solução, o suporte foi adicionado após a solução, cobrindo-a. Para todas as formulações, a evaporação do solvente foi efetuada mediante secagem em estufa a 30 °C com circulação de ar por 24 horas. Depois de secos, a remoção dos filmes foi feita de sem utilização de lubrificantes ou força adicional. A Figura

13 ilustra o fluxograma geral de confecção de membranas pelo método espalhamento.

FIGURA 13 - FLUXOGRAMA GERAL DE CONFEÇÃO DAS MEMBRANAS E BLENDS SUPORTADAS PELO MÉTODO ESPALHAMENTO



FONTE: o autor (2017)

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS

As membranas confeccionadas foram caracterizadas em respeito ao seu aspecto visual, espessura, propriedades mecânicas, solubilidade em água, teor de umidade, características morfológicas (microscopia eletrônica de varredura), estrutura química (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) e quanto à sua estabilidade térmica (análise termogravimétrica).

3.5.1 Avaliação Física das Membranas

Análises visuais e táteis foram conduzidas com o objetivo de serem utilizados apenas filmes homogêneos, maleáveis, flexíveis, sem bolhas, partículas insolúveis ou rachaduras, com colaração uniforme, sem separação visual de fases e boa aderência ao suporte poroso.

3.5.2 Espessura

A espessura das membranas foi verificada utilizando micrômetro digital com resolução de 0,001 mm (Mitutoyo, Japão). Primeiramente, obteve-se a espessura média para o suporte poroso, a fim de se obter posteriormente apenas a espessura da camada densa. As medidas de espessuras das membranas suportadas foram realizadas apenas nas amostras visualmente uniformes. Foram realizadas dez medições de espessuras, das quais sete foram “externas” a aproximadamente 1,5 cm da borda e as outras três foram “internas” a aproximadamente 3,5 cm da borda. As medições foram conduzidas de forma a percorrer o filme em todo seu entorno. A espessura média da blenda foi calculada como a média aritmética entre as espessuras obtidas.

3.5.3 Conteúdo de Umidade

A umidade (ω) foi determinada em triplicata para cada formulação, seguindo metodologia proposta por Rhim et al. (2002). As membranas foram cortadas em discos de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro e a massa inicial das amostras foi quantificada e comparada com a massa final, obtida após um processo de secagem a 105 °C por 24 h em estufa seguido de acondicionamento em dessecador por 30 minutos. O conteúdo de umidade (ω) foi expresso como fração da massa inicial pela equação 39.

$$\omega (\%) = \frac{(m_0 - m_{sf})}{m_i} \cdot 100 \quad (39)$$

Na qual ω é a umidade da membrana, ao passo que m_0 e m_{sf} são, respectivamente, as massas inicial e seca da amostra (g).

3.5.4 Solubilidade em Água

A solubilidade em água (WS) foi calculada de acordo com a metodologia descrita por Gontard et al. (1993). Amostras das membranas confeccionadas, cortadas na forma de discos de aproximadamente 2 cm de diâmetro, foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas e pesadas. Os discos secos foram imersos em 50 mL de água deionizada em frascos Erlenmeyer de 200 mL e mantidos a 25 °C, sob agitação de 150 rpm, por 24 horas em uma incubadora refrigerada (Tecnal, modelo TE-421). As amostras após a solubilização foram novamente secas em estufa a 105 °C por 24 horas, a fim de se obter a massa final seca. Para todas as formulações de membranas confeccionadas, as análises foram realizadas em triplicata. A solubilidade em água representa a diferença entre as massas inicial e final, sendo calculada pela equação 40, na qual m_{ai} e m_{af} são, respectivamente, a massa inicial e final da amostra seca, antes e após a solubilização (g).

$$WS (\%) = 1 - \frac{m_{af}}{m_{ai}} \quad (40)$$

3.5.5 Grau de Intumescimento

O grau de intumescimento (GI) foi determinado para as blendas utilizadas na pervaporação, S/P-2 e F/P-2, com o objetivo de auxiliar na interpretação dos dados. Amostras de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro, com a massa previamente quantificada, foram imersas em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de soluções de etanol e água em diferentes proporções. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente por 24 horas, quando as amostras foram retiradas dos frascos e o excesso de solução foi removido com papel absorvente (GIMENES; LIU; FENG, 2007). Todos os ensaios de intumescimento foram realizados em triplicata.

A massa final das amostras foi novamente quantificada, sendo que a diferença entre as mesmas representa o grau de intumescimento da membrana, isto é, a massa de solução que foi absorvida. O cálculo do grau de intumescimento foi realizado de acordo com a equação 41.

$$GI = \frac{(m_s - m_{s0})}{m_{s0}} \quad (41)$$

Onde m_s e m_{s0} correspondem, respectivamente, à massa da amostra intumescida e inicial.

Ensaio preliminares indicaram grande influência do suporte poroso no intumescimento da membrana, de forma que parte de líquido “absorvido” pela membrana era devido ao suporte e não à camada densa, o que superestima o grau de intumescimento da membrana, visto que este corresponde apenas à quantidade de líquido absorvida pelos espaços intersticiais da camada densa. Logo, tais ensaios foram realizados com as membranas não suportadas.

3.5.6 Cinética de Intumescimento

A cinética de intumescimento avalia o grau de intumescimento de uma amostra de membrana densa em função do tempo, mantendo-se a composição da alimentação constante. A amostra com massa previamente quantificada foi imersa em solução de água deionizada por um pequeno intervalo de tempo e, após remoção do excesso de líquido, teve sua massa novamente quantificada, conforme procedimento análogo ao de grau de intumescimento. A amostra, porém, retorna à solução para repetição do teste em outro período de tempo. As medições são realizadas até que o equilíbrio seja atingido. Novamente, os ensaios de cinética de intumescimento foram conduzidos apenas para as blendas não suportadas.

Em geral, as corridas de cinética de intumescimento são realizadas para líquidos puros pois, a partir da curva de cinética, é possível se obter o coeficiente de difusividade deste componente na membrana. Lue et al. (2008) descrevem diversas metodologias para se obter o coeficiente de difusividade. No início do intumescimento, isto é, nas primeiras medições, tem-se que a massa de solução absorvida na membrana varia linearmente com o tempo. Logo, através da equação 42, pode-se obter facilmente o coeficiente de difusividade através da inclinação da plotagem da massa absorvida pelo tempo.

$$\left(\frac{W_t}{W_f}\right)^2 = \frac{16.D_i.t}{\pi.l_M^2} \quad (42)$$

Na qual W_t e W_f são, respectivamente, a massa absorvida (g/g) no tempo t e no equilíbrio.

3.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV - Tescan Veja 3, LMU) foi realizada a fim de investigar a morfologia da superfície densa e da seção

transversal das membranas produzidas. Os ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR). Os filmes foram previamente criofaturados por imersão em nitrogênio líquido antes da visualização. As amostras foram fixadas em suportes específicos com fitas adesivas de cobre e metalizadas por uma fina camada de ouro (Balzers Union, modelo FL 9496). As imagens foram capturadas em diversas aproximações, utilizando voltagem de aceleração de 10 kV.

3.5.8 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Seguindo a metodologia proposta por Vicentini (2003), as membranas de diversas formulações foram analisadas utilizando a espectroscopia na regiões do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR). Foi utilizado o equipamento Vertex 70 (Brucker, EUA), com acessório de refletância total atenuada (ATR), equipado com um cristal de carbono, a 25 °C. Após o posicionamento das amostras no devido suporte, estas sofreram compressão elevada e controlada. A faixa espectral analisada foi de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.9 Análise Termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica (TGA, PerkinElmer, modelo 4000, EUA) pode-se analisar a estabilidade e degradação térmica das membranas confeccionadas. Amostras pesando até 10 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 750 °C a uma taxa de 10 °C por minuto. Para evitar reações termo-oxidativas foi empregado o uso de nitrogênio como gás de purga, a uma vazão de 20 mL por minuto. A partir da curva de TGA, pode-se obter via derivação a curva DTG (derivada termogravimétrica).

3.5.10 Propriedades Mecânicas

Dentre as blendas produzidas, para avaliação das propriedades mecânicas, foram selecionadas as formulações S/P-2, F/P-2, F-2 e o suporte poroso isento da camada densa. Deve-se, assim, avaliar as blendas utilizadas na pervaporação, assim como a influência do copolímero e do suporte poroso. Os ensaios de propriedades mecânicas foram conduzidos com o objetivo de avaliar a alongação na ruptura (EL) e a resistência à tração (RT) das amostras. Seguindo a metodologia D882-12 (ASTM, 2012), com o auxílio do texturômetro Brookfield CT3 (Brookfield Engenharia, EUA), utilizando a probe TA-DGA (conjunto de aperto duplo, Brookfield). Foram utilizados corpos de prova de 80 mm de altura e 25 mm de largura. A separação inicial das garras e a velocidade da probe foram, respectivamente, 40 mm e 1 mm/s. Para cada formulação, foram realizados 12 repetições. As equações 43 e 44 ilustram o cálculo da alongação da ruptura e da resistência à tração, respectivamente.

$$EL (\%) = 100 \cdot \frac{(d_r - d_i)}{d_i} \quad (43)$$

$$RT (MPa) = \frac{F_m}{A} \quad (44)$$

Nas quais d_r é distância de separação no momento de ruptura da amostra (mm), d_i corresponde à distância inicial de separação das garras, F_m é a força máxima, no momento da ruptura da amostra (N), ao passo que A é a área da seção transversal da blenda analisada (m²).

3.5.11 Sorção Preferencial

Para se avaliar a influência da sorção preferencial na membrana, que corresponde à primeira etapa de separação proposta pelo modelo sorção-

difusão, deve-se realizar os ensaios de sorção preferencial, averiguando a sorção que ocorre na membrana isenta de suporte.

Os testes de sorção preferencial foram realizados para as formulações S/P-2 e F/P-2, as quais foram utilizadas nas corridas de pervaporação, empregando-se soluções de água e etanol em diversas proporções. Segundo metodologia proposta por GIMENES et al. (2007), membranas de aproximadamente 8 cm de diâmetro foram imersas na solução de etanol e água por 24 horas, período considerado suficiente para atingir o estado de equilíbrio. Após remoção do excesso de solução, a membrana foi posicionada na unidade de pervaporação, dando início ao processo de pervaporação conforme descrito na seção 3.6.

As corridas foram conduzidas sob vácuo de 666.6 Pa por 30 minutos, para obtenção de toda a solução adsorvida na forma de permeado. As amostras foram então analisadas através do método de Karl – Fischer (ASTM, 2017), avaliando-se o teor de água presente e comparando com a solução na qual a membrana estava imersa. A seletividade de sorção para a água, β , que representa a diferença de composição entre o sorbato e a alimentação, é calculada pela equação 45.

$$\beta = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (45)$$

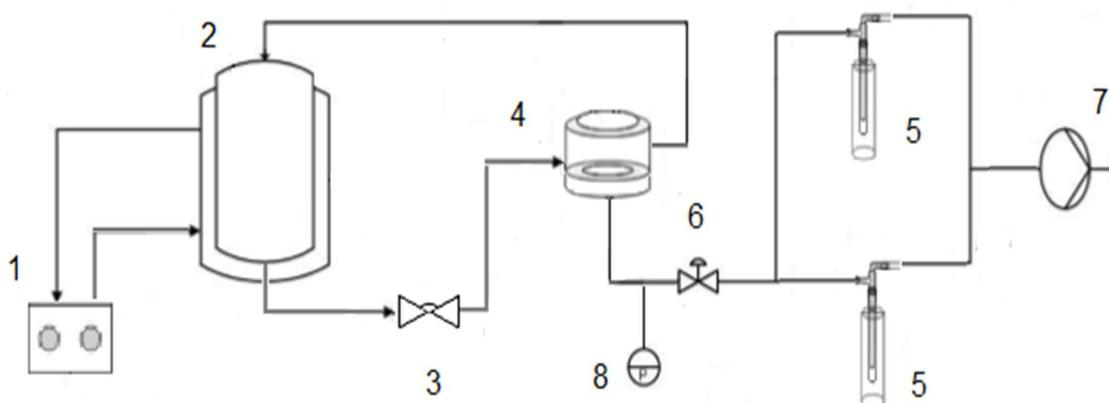
Onde y e x corresponde, respectivamente, à fração mássica nas fases gasosa e alimentação dos componentes i e j .

3.6 PERVAPORAÇÃO

Os ensaios de pervaporação foram realizados na unidade experimental disponível no Laboratório de Emulsões (EMULTEC - Usinas B) da Universidade Federal do Paraná.

A unidade consiste de uma célula de permeação do tipo placa e quadro, cuja geometria é cilíndrica, um tanque de alimentação encamisado de 4L de capacidade acoplado a um banho ultratermostático (Quimis, Brasil) com precisão de $0,2^{\circ}\text{C}$, uma bomba de duplo diafragma de deslocamento positivo (Bomax, Brasil) com controle de vazão que conduz a alimentação até o módulo de pervaporação, uma bomba de vácuo (Edwards, modelo RV12, Reino Unido), um vacuômetro digital (Modelo VDR-920, Instrutherm, Brasil), sendo que o controle fino do vácuo aplicado foi mediante uma válvula agulha, e um cold trap (modelo Corning, EUA) imerso em nitrogênio líquido (-196°C). Todos os tanques, tubulações e demais equipamentos foram construídos com aço carbono AISI 316. A unidade experimental é ilustrada pelas Figuras 14 e 15.

FIGURA 14 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA UNIDADE DE PERVAPORAÇÃO (EMULTEC-UFPR)



FONTE: o autor (2017)

NOTAS: 1) banho ultratermostático 2) tanque de alimentação 3) bomba de diafragma 4) módulo de membrana 5) cold trap 6) válvula agulha 7) bomba de vácuo 8) sensor digital de pressão.

FIGURA 15 - ILUSTRAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE PERVAPORAÇÃO (EMULTEC-UFPR)



FONTE: HERNANDES (2015)

O fluxo total de permeado, J , apresentado na equação 46, que representa a massa de permeado em estado estacionário, M_p , por área efetiva de membrana, A_m , por tempo Δt (NOBLE; STERN, 1995).

$$J = \frac{M_p}{A_m \Delta t} \quad (46)$$

O fator de separação (α) da água foi estimado seguindo a equação 47, onde Q_A e Q_E são as permeabilidades da água e do etanol, respectivamente. As permeabilidades individuais foram calculadas a partir das condições experimentais de cada ensaios (fração molar de água, temperatura, pressão) e os valores experimentais do fluxo de permeado, empregando a equação 34.

$$\alpha = \frac{Q_A}{Q_E} \quad (47)$$

3.6.1 Membrana

Todos os ensaios de pervaporação foram realizados com membranas das formulações S/P-2, F/P-2 e P-2, já previamente caracterizadas. Possuem diâmetro de aproximadamente 8 cm, o que confere área útil de permeação de 50 cm². Para sua correta utilização, é necessário realizar o procedimento de condicionamento da membrana, o qual consiste em armazenamento da mesma em água deionizada por, pelo menos, 24 horas antes de sua utilização. Tal procedimento é necessário para que ocorra o pré-intumescimento da membrana antes da pervaporação, facilitando a obtenção do regime estacionário durante a separação (GIMENES; LIU; FENG, 2007).

3.6.2 Desidratação do Etanol

A fim de se avaliar o comportamento e a aplicabilidade das membranas produzidas foram, primeiramente, realizados ensaios de desidratação de etanol via pervaporação.

A composição da fase densa da membrana também foi estudada, verificando como a fase proteica interfere na interação com a solução de alimentação, em comparação com o PVA. Os copolímeros utilizados como plastificantes também podem, além de atribuir propriedades mecânicas, influenciar na seletividade da membrana (CHEN; LI; SHAO; ZHONG; YU, 1999, SUN; LI; XU, 2013). Portanto, as membranas da formulação P-2 também foram utilizadas nas corridas de pervaporação, para fins de comparação.

Com o intuito de realizar um estudo sistemático do processo de pervaporação na desidratação de etanol, ensaios experimentais foram realizados a fim de se avaliar o efeito da composição, temperatura da solução de alimentação e pressão aplicada no lado do permeado, considerando, em todos os casos, o regime permanente do processo. A corrente do retentado foi redirecionada para o tanque de alimentação. Devido ao grande volume da solução utilizado no tanque de alimentação, comparado com a pequena

quantidade de permeado recuperada, a concentração da alimentação foi assumida como constante ao longo de toda a operação.

Os ensaios de pervaporação se iniciam com o acionamento da bomba de vácuo, após a solução de alimentação e do banho ultratermostático já estarem circulando no sistema. O volume no tanque de alimentação adotado foi de 4 L. O permeado foi condensado no *cold trap* imerso em nitrogênio líquido, recolhido em um frasco previamente pesado em balança analítica, armazenado e congelado para posterior análise instrumental. O tempo de ensaio antes da coleta variou de acordo com as condições nas quais o experimento foi realizado e foi definido de forma a se obter uma quantidade necessária de amostra para quantificação. O fluxo parcial de cada componente foi calculado multiplicando sua fração mássica no permeado pelo fluxo total.

Para cada ensaio de pervaporação realizado, foram coletadas quatro amostras de permeado acumuladas, em intervalos de tempos variáveis conforme a especificidades de cada ensaio, sendo a primeira amostragem descartada (período requerido para a operação atingir uma condição do fluxo estacionário). Cada ensaio experimental teve duração mínima de 4 horas. Também foram coletadas amostras da alimentação no início e no término dos ensaios.

Inicialmente, os ensaios de desidratação de etanol por pervaporação foram conduzidos na temperatura de 20°C e pressão no permeado de 666,6 Pa. Variou-se a concentração de etanol da solução de alimentação, a fim de se verificar, com base nos parâmetros calculados, a influência da composição da alimentação no processo de pervaporação.

A partir da avaliação do efeito concentração da solução a ser tratada, foi avaliado o efeito da temperatura e a pressão no lado do permeado. A vazão mássica de alimentação foi mantida constante no valor de 30 g/s, aproximadamente. A Tabela 3 ilustra as condições máximas e mínimas de operação dos ensaios realizados.

TABELA 3 - RESUMO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO NOS ENSAIOS DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL VIA PERVAPORAÇÃO

VARIÁVEL	VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO
Teor de água na alimentação (%molar)	14,3	98,7
Temperatura de alimentação (°C)	20	60
Pressão no permeado (Pa)	666,6	2000

FONTE: o autor (2017)

3.7 ESTUDO DE CASO – PROCESSAMENTO DA CACHAÇA

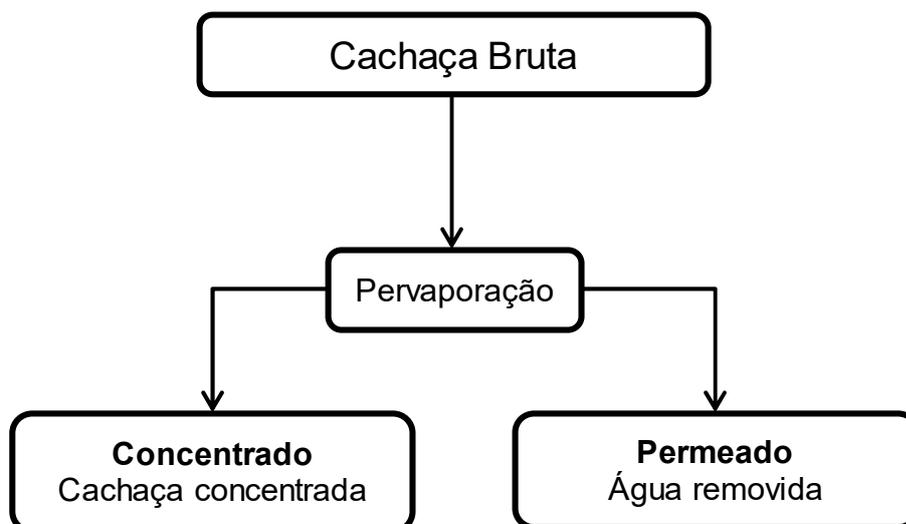
Como estudo complementar, diretamente correlacionado a um potencial emprego da pervaporação em processos da indústria de alimentos, foi proposta uma avaliação preliminar do processamento de cachaça bruta por pervaporação, empregando as membranas S/P-2 (sericina/PVA (50:50) e 40% de DMU). O objetivo desta proposta foi averiguar a capacidade de remoção de água (concentração) da cachaça sem a ação de processo térmicos clássicos da indústria de bebidas destiladas.

Amostras de cachaça bruta (pós-fermentada) e cachaça não envelhecida (cachaça bruta que foi submetida ao processos de bi-destilação para atingir o teor alcoólico padrão) foram gentilmente fornecidas pela Cachaçaria Porto Morretes - PR.

Neste contexto, foram propostos dois processo tecnológicos com o intuito de promover a remoção de água de uma cachaça bruta (sem a ação de destilação):

- a) PROCESSO 1 – Pervaporação direta da cachaça bruta, conforme Figura 16.
- b) PROCESSO 2 – Pervaporação da cachaça clarificada (cachaça bruta pré-tratada por decantação e microfiltração), conforme Figura 17.

FIGURA 16 – DIAGRAMA DE BLOCOS PARA O PROCESSAMENTO DE CACHAÇA POR PERVAPORAÇÃO – PROCESSO I



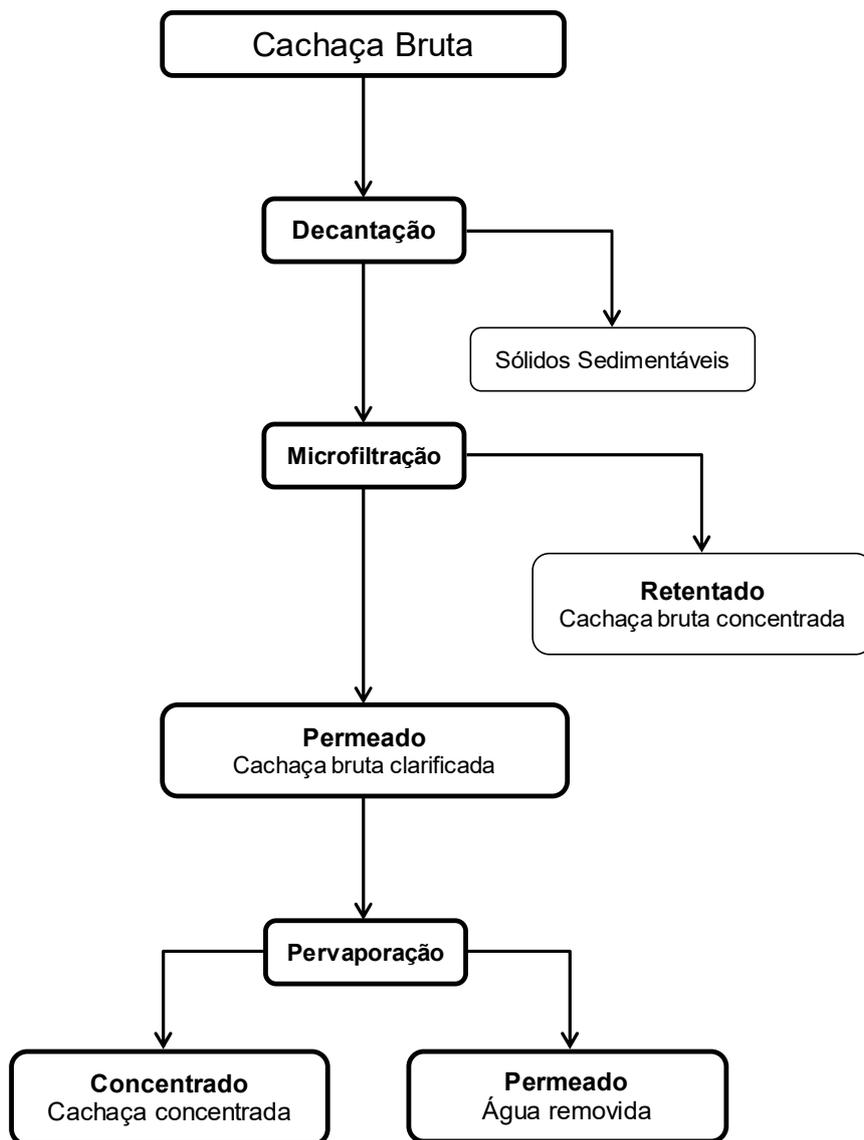
FONTE: o autor (2017)

O PROCESSO 1 consiste em submeter a cachaça bruta diretamente ao processo de pervaporação, sem tratamento preliminar para a remoção de impurezas e sólidos suspensos. O intuito é remover água da cachaça bruta na corrente de permeado. O processo de pervaporação foi conduzido a pressão de 666.6 Pa, avaliando as temperaturas de 20°C e 60°C. As respostas mensuradas foram:

- a) Fluxo de permeado: seguindo a metodologia descrita na seção 3.6, calculado pela equação 46;
- b) Fator de separação (α) da água: seguindo a metodologia da descrita na seção 3.6, calculado pela equação 47;
- c) Perda de compostos aromáticos no permeado.

O volume de cachaça bruta empregada no PROCESSO I foi de 4,0 L. A concentração de água na amostra de permeado foi mensurada seguindo o procedimento padrão de análise de Karl-Fischer (ASTM, 2017). A composição de aromas da cachaça bruta e do permeado foi determinado por cromatografia gasosa (CG), seguindo metodologia proposta por ROSSI et al. (2017).

FIGURA 17 – DIAGRAMA DE BLOCOS PARA O PROCESSAMENTO DE CACHAÇA POR PERVAPORAÇÃO – PROCESSO II



FONTE: o autor (2017)

O PROCESSO II propõe uma etapa de remoção de sólidos suspensos da cachaça bruta, para posterior concentração na unidade de pervaporação. Inicialmente a cachaça é submetida a um processo de decantação, no qual aproximadamente 5,0 L de cachaça bruta são acondicionados em béqueres e dispostos em refrigeradores, à temperatura de 5°C, por aproximadamente 24 horas, período no qual ocorre a precipitação dos sólidos suspensos. O volume de sobrenadante da etapa de decantação é transferido para a unidade de

microfiltração cerâmica, instalada no laboratório EMULTEC/UFPR, conforme Figura 18.

FIGURA 18 – UNIDADE EXPERIMENTAL DE MICROFILTRAÇÃO (EMULTEC-UFPR)



FONTE: DA SILVA (2017)

A unidade de microfiltração emprega membranas cerâmicas multitubulares de α -alumina (comprimento de 60 cm, diâmetro de poros de 0,4 mm, área de peremação de 0,06 m²). A vazão de alimentação da cachaça bruta é de 600 L/h. A temperatura de operação durante os ensaios de micorfiltração foi mantida a 20°C.

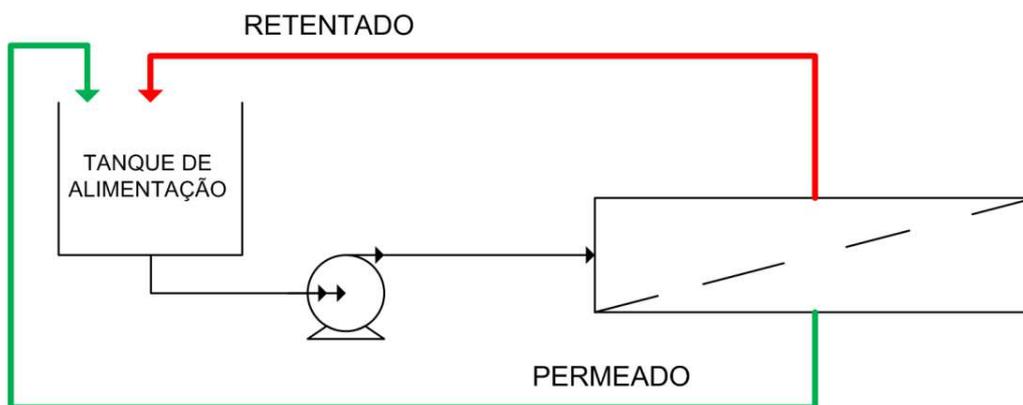
Durante o processamento da cachaça bruta (pré-clarificada pela decantação) na microfiltração, foram avaliados os seguintes parâmetros:

- a) Efeito da pressão transmembrana aplicada, operando em regime de reciclo total (Figura 19)
- b) Avaliação do fluxo de permeado ao longo do tempo de processamento, operando em regime de batelada (Figura 20)

Inicialmente, 4,0 L de cachaça bruta pré-clarificada foram processadas na unidade de microfiltração, variando a pressão transmembrana de 0,275 bar a 0,775 bar. A cachaça bruta foi submetida a filtração em cada pressão, em intervalos de tempo regulares de 5 minutos, sendo que o permeado coletado era

reciclado ao sistema de alimentação após o ciclo de cada pressão, de maneira a manter o volume de solução no tanque de alimentação aproximadamente constante.

FIGURA 19 – PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL OPERANDO EM RECICLO TOTAL



FONTE: o autor (2017)

O fluxo de permeado, em cada ciclo de pressão, foi mensurado gravimetricamente, com registro a cada minuto, seguindo metodologia proposta por Silva e Sheer (2011). O fluxo de permeado microfiltrado (J_P) foi quantificado segundo a equação 48, onde: (S) a área de permeação da membrana de microfiltração, (M_{PM}) a massa de solução permeada acumulada no instante de tempo (Δt).

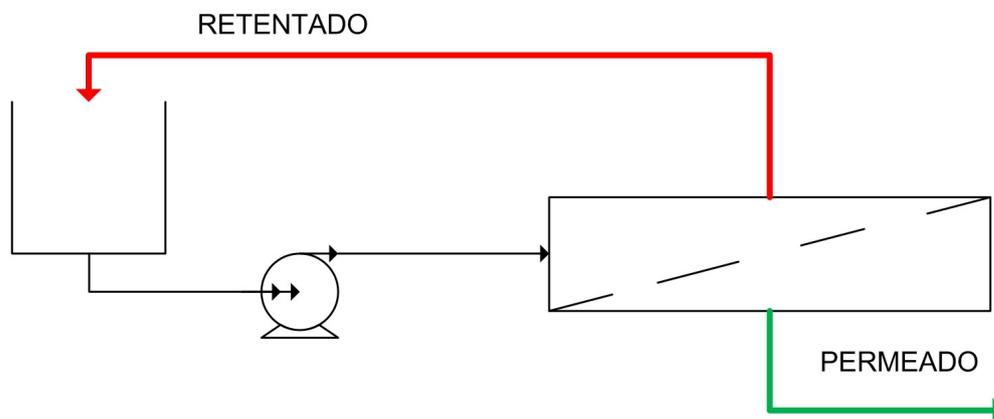
$$J_P = \frac{M_{PM}}{S \cdot \Delta t} \quad (48)$$

Estabelecida a pressão transmembrana que resulta no maior fluxo de permeado, foi efetuado o processo de clarificação da cachaça bruta pré-tratada, operando em regime de batelada, à temperatura de 20°C e vazão de alimentação de 600 L/h. A corrente de permeado, denominada de cachaça clarificada, foi removida constantemente do sistema, conforme ilustra a Figura 20.

Empregou-se um volume inicial de aproximadamente 5,0 litros e o processo foi conduzido durante o tempo necessário para obter um fator de concentração de aproximadamente 5,0, ou seja, obter um volume de permeado

relativo a 80 % do volume inicial da uma redução do volume inicial de cachaça bruta pré-tratada.

FIGURA 20 – PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL OPERANDO EM BATELADA



FONTE: o autor (2017)

Foram avaliados os seguintes parâmetros:

- a) Fluxo de permeado: medida gravimétrica, em intervalos de minuto em minuto, seguindo metodologia de Silva e Sheer (2011). O fluxo de permeado foi calculado segundo a equação 48.
- b) Coeficiente de rejeição de sólidos suspensos (CR): medida do grau de retenção dos sólidos suspensos na membrana de microfiltração, calculado conforme a equação (49)

$$CR = 1 - \frac{NTU_{PERMEADO}}{NTU_{ALIMENTAÇÃO}} \quad (49)$$

As concentrações de sólidos suspensos foram estimadas por meio da análise de turbidez das amostras de permeado ($NTU_{PERMEADO}$) e da alimentação ($NTU_{ALIMENTAÇÃO}$). As análises de turbidez foram realizadas através de um turbidímetro de bancada (POLICONTROL, modelo AP 2000) que compara o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por uma suspensão padrão. Os

resultados são expressos em Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU) e a calibração foi feita com suspensões padrões de <0,1; 20; 100 e 800 NTU.

O volume de permeado coletado do processo de microfiltração em modo de batelada foi submetido ao processo de pervaporação, seguindo os mesmos procedimentos descritos na proposta do PROCESSO I.

A amostra comercial de cachaça não envelhecida e as amostras retiradas em diversas etapas dos PROCESSOS I e II (cachaça bruta, cachaça clarificada, permeado da pervaporação) foram submetidas a uma análise de perfil aromático, com o intuito de avaliar se ocorreu perdas de compostos aromáticos durante os processos propostos. A quantificação de foi conduzida utilizando-se cromatografia gasosa com *headspace* (HS-CG) por micro extração na fase sólida (SPME), conforme metodologia proposta por ROSSI et al. (2017).

A fibra utilizada foi a carboxen/polidemetilsiloxano com 75 µm de espessura (SPE CAR/PDMS), acoplada a um *holder* manual (Supelco, Bellefonte, PA, EUA). Amostras de 1,6 mL foram posicionadas em frascos de 20 mL de volume, mantidos a 30 °C sob agitação magnética. A microfibras foi exposta ao *headspace* da amostra por 30 minutos. A dessorção foi conduzida por injeção manual em um cromatógrafo gasoso equipado com uma coluna DB-5, Shimadzu GC17A (30 m x 0,32 mm) e um detector por ionização por chama. A fibra foi conduzida a um processo de dessorção térmica por exposição direta ao injetor por 2 minutos, cuja temperatura foi mantida a 250 °C. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C durante 5 minutos, sendo aumentada a uma taxa de 20 °C/min até a temperatura final de 150 °C, mantida por 4 minutos. Nitrogênio foi usado como gás de arraste a uma vazão de 1,5 mL/min com razão de *split* de 1:5. A identificação dos voláteis foi calculada a partir das curvas dos padrões isolados. Os compostos voláteis analisados de acordo com esta metodologia foram o etanol, acetaldeído, propanol, acetato de etila, isobutanol, 1-butanol, 3-metil-1-butanol e acetato de isoamila.

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises estatísticas efetuadas neste trabalho foram realizadas no software STATISTICA (versão 8.0), adotando um intervalo de confiança ao nível de 95% de probabilidade. Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey foram as ferramentas utilizadas para determinar as diferenças estatísticas entre os dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 EXTRAÇÃO DA SERICINA

A Tabela 4 mostra os resultados do rendimento de extração da sericina. No caso da extração aquosa, a primeira etapa gerou um rendimento médio de 3,1%, que corresponde às moléculas menores de proteína, presentes em menor quantidade e facilmente extraídas. Para a segunda extração, o rendimento médio foi de 17,7%, etapa na qual as maiores moléculas foram extraídas. Como rendimento global médio, obteve-se 18,3%.

Para a extração com solução de carbonato de sódio, cujo objetivo foi de promover a hidrólise de sericina, a extração também foi realizada em duas etapas, porém apenas o rendimento global foi calculado, visto que, diferentemente da extração aquosa, ambas as etapas foram complementares e conduzidas nas mesmas condições. O rendimento global médio foi de 33%, valor mais elevado do que utilizando a água, sugerindo que toda a sericina presente foi de fato removida, obtendo-se a fibroína pura.

TABELA 4 - RESULTADOS DE RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO AQUOSA DE SERICINA E COM CARBONATO DE SÓDIO A 5g/L

SOLUÇÃO EXTRATORA	RENDIMENTO (%)		
	1ª EXTRAÇÃO	2ª EXTRAÇÃO	GLOBAL
Água	3,1 ± 0,1	17,7 ± 0,4	18,3 ± 0,3
Na ₂ CO ₃	-	-	33,0 ± 0,6

FONTE: o autor (2017)

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, TÉRMICA E MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS

4.2.1 Avaliação Física das Membranas

A espessura das membranas confeccionadas está disposta na Tabela 5. Devido às diferenças na composição e concentração da SFF, a massa de solução vertida nas placas foi diferente, de forma a minimizar a variação na espessura dos filmes formados após a evaporação do solvente no processo de secagem. A espessura média dos filmes produzidos variou entre $184 \pm 11 \mu\text{m}$ e $309 \pm 15 \mu\text{m}$, sendo que, em geral, os filmes com apenas PVA em sua composição apresentaram maior espessura. A espessura média do suporte poroso foi de $174 \pm 4 \mu\text{m}$.

TABELA 5 - RESULTADOS DE ESPESSURA DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS DE ACORDO COM AS FORMULAÇÕES ESTABELECIDAS

FORMULAÇÃO	ESPESSURA MÉDIA (μm)
S-1	227 ± 19
S-2	216 ± 6
S/P-1	221 ± 3
S/P-2	252 ± 9
P-1	235 ± 10
P-2	309 ± 15
F-1	196 ± 5
F-2	216 ± 12
F/P-1	186 ± 13
F/P-2	184 ± 11
Suporte	175 ± 4

FONTE: o autor (2017)

Em conjunto com as medições de espessura, foram realizadas as análises táteis e visuais dos filmes, verificando as diferenças sensoriais

conforme mudança na formulação. Todos os filmes apresentaram-se homogêneos, transparentes e facilmente removíveis da forma de acrílico.

Percebeu-se poucas alterações em relação à formulação, destacando apenas que as amostras S-1, S-2, F-1 e F-2 ficaram quebradiças e desprenderam-se do suporte poroso, por estarem menos aderidas a este. As demais formulações, as quais continham o copolímero, apresentam maior aderência ao suporte. Gimenes et al. (2007) reportaram resultados similares para filmes de sericina pura, os quais necessitaram de maiores cuidados para realizar os ensaios experimentais de pervaporação, pois os mesmos não possuíam elasticidade e maleabilidade adequadas, rompendo-se facilmente.

4.2.2 Solubilidade em Água e Teor de Umidade

Os testes de solubilidade em água foram conduzidos apenas com filmes que possuíam as características necessárias para serem utilizados nos ensaios de pervaporação. As formulações contendo apenas sericina e fibroína não foram avaliadas pois apresentaram defeitos em sua superfície, como será mostrado na seção 4.2.3. A Tabela 6 apresenta os resultados de solubilidade e teor de umidade encontrados para as formulações analisadas.

TABELA 6 - RESULTADOS DE SOLUBILIDADE EM ÁGUA E TEOR DE UMIDADE PARA DIVERSAS FORMULAÇÕES DE MEMBRANAS PRODUZIDAS

FORMULAÇÃO	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (%)	TEOR DE UMIDADE (%)
S/P-1	11,4 ± 1,67 ^a	7,2 ± 1,2 ^{bc}
S/P-2	4,94 ± 1,18 ^{bc}	10,1 ± 1,3 ^b
P-1	5,85 ± 0,55 ^b	6,8 ± 1,0 ^{bc}
P-2	1,59 ± 0,83 ^d	13,3 ± 1,2 ^a
F/P-1	4,60 ± 1,15 ^{bc}	5,4 ± 3,1 ^c
F/P-2	2,14 ± 0,23 ^{cd}	8,0 ± 2,0 ^{bc}

FONTE: o autor (2017)

NOTAS: Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença estatística de acordo com o teste de Tukey ($p < 0.05$)

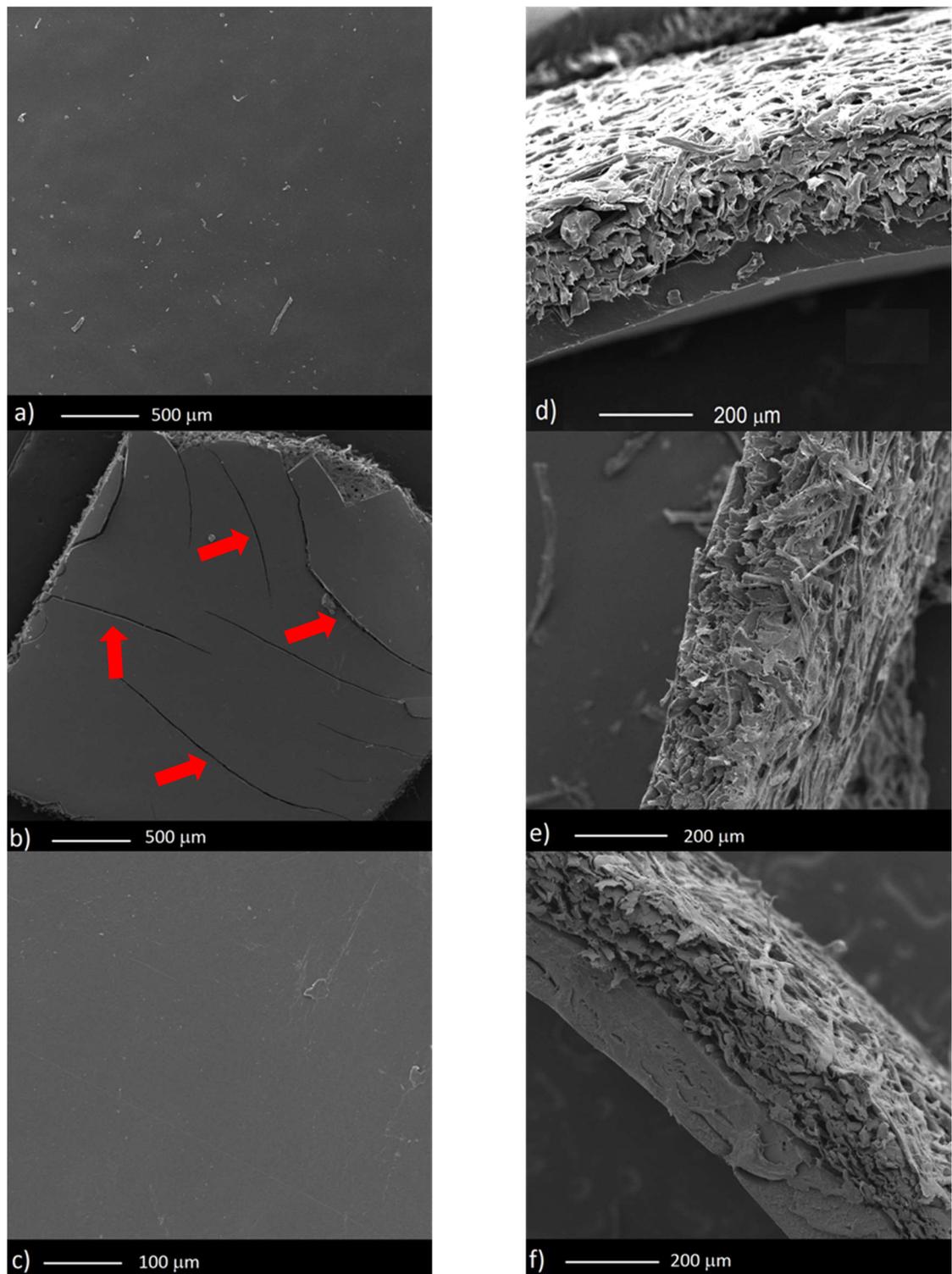
Nota-se que a solubilidade em água das amostras variou de $1,59 \pm 0,83\%$, para a formulação P-2, até $11,4 \pm 1,67\%$, para a formulação S/P-1. Em geral, as membranas apresentaram baixa solubilidade em água. Turbiani (2007) obteve uma solubilidade média em água de 22,3% para blendas não suportadas de sericina com PVA reticulados com DMU. Tal diferença pode ser atribuída, ao menos em parte, à presença do suporte poroso tratado com silicone, que interagiu de forma diferente com a membrana densa, ocasionando menor interação com água. Tal fato se apresenta vantajoso, já que, nos ensaios de pervaporação, a solubilidade em água é indesejada.

Por fim, nota-se ainda que para um aumento na quantidade de agente reticulante adicionada, houve uma redução significativa na massa solubilizada em água e um aumento no teor de umidade, sendo que tal resultado ocorreu para todas as formulações. Isso indica que o aumento da quantidade de reticulante de fato intensificou as ligações cruzadas nas membranas, ocasionando menor perda de massa da amostra no processo de solubilização. Para um grau de reticulação superior, o mais elevado teor de umidade das amostras indica, novamente, interações mais intensas na membrana, dificultando o processo de secagem.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi conduzida com a finalidade de se avaliar a homogeneidade da superfície, a estrutura das membranas assim como a presença de poros, rachaduras e outras imperfeições morfológicas. Foram realizadas micrografias de todas as formulações produzidas, mais o suporte poroso. Em geral, percebeu-se que houve grande diferença na morfologia dos filmes de acordo com a sua composição, isto é, dependendo da proteína utilizada e da quantidade de copolímero. A quantidade de agente reticulante adicionada não acarretou em variações perceptíveis. Sendo assim, as Figuras 21 e 22 mostram as micrografias obtidas para as formulações S-2, S/P-2, P-2, F-2 e F/P-2.

FIGURA 21 - MICROGRAFIAS DE SUPERFÍCIE E SEÇÃO TRANSVERSAL DE BLENDAS DE FIBROÍNA E PVA, OBTIDAS ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA



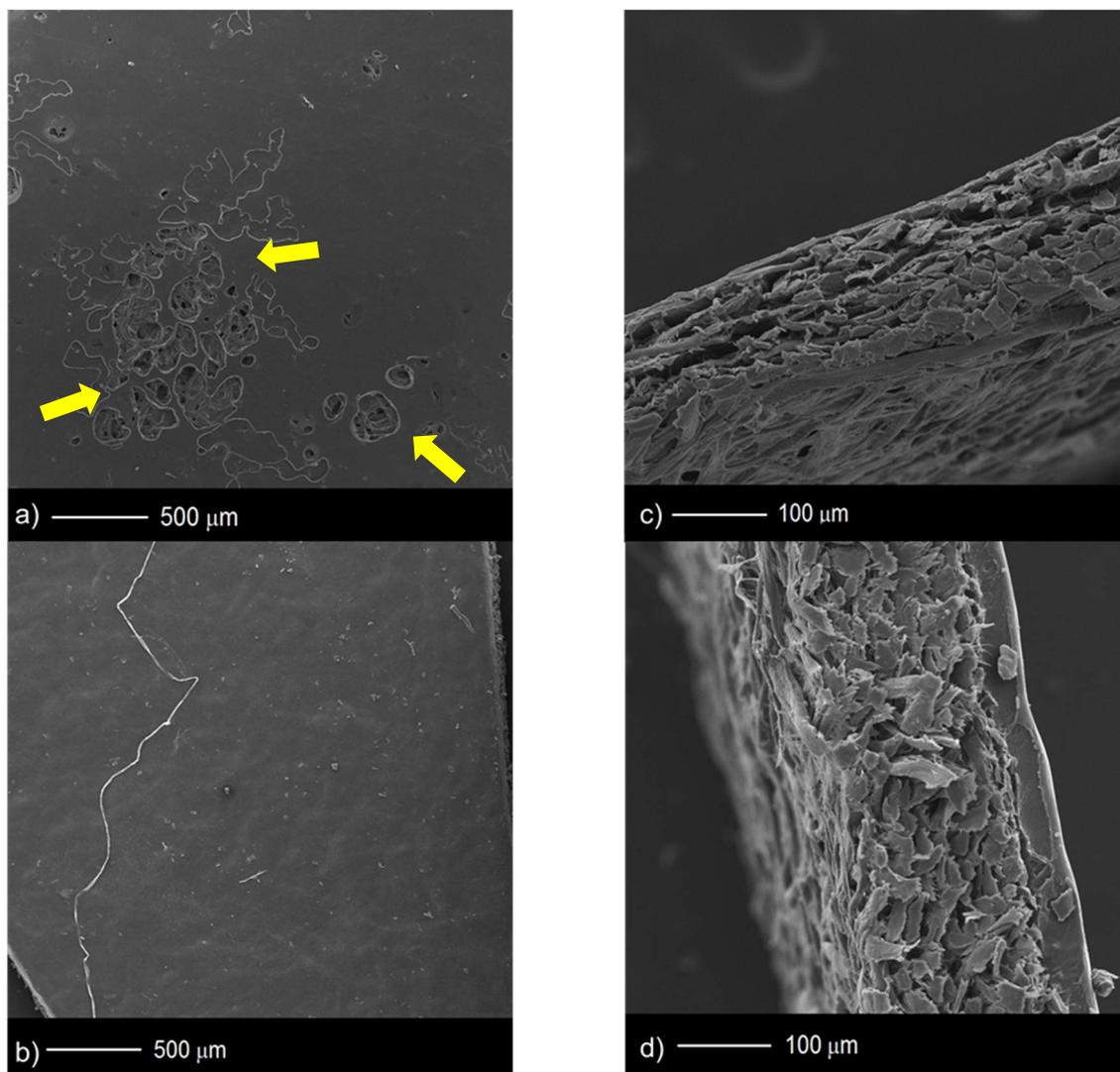
FONTE: o autor (2017)

NOTAS: superfície das membranas F/P-2 (a), F-2 (b) e P-2 (c).

Seção transversal das membranas F/P-2 (d), F-2 (e) e P-2 (f).

Indicação nas figuras referem-se: (i) rachaduras, em vermelho (ii) superfície desuniforme, em amarelo.

FIGURA 22 - MICROGRAFIAS DE SUPERFÍCIE E SEÇÃO TRANSVERSAL DE BLENDA DE SERICINA E PVA, OBTIDAS ATRAVÉS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA



FONTE: o autor (2017)

NOTAS: (a) (b) superfície das membranas S-2 (a) e S/P-2 (b).

Seção transversal das membranas S-2 (c) e S/P-2 (d).

Indicação nas figuras referem-se: (i) rachaduras, em vermelho (ii) superfície desuniforme, em amarelo.

As micrografias obtidas para a formulação contendo apenas sericina em sua composição indicam que não houve a formação de uma camada densa uniforme por cima do suporte poroso, devido à presença de imperfeições em sua superfície, de acordo com a Figura 22 – (a). Observação semelhante também pode ser realizada para a formulação contendo apenas fibroína, cujas micrografias indicam a formação de uma camada densa uniforme sobre o suporte, porém com diversas rachaduras, conforme Figura 21 – (b). Tais

observações podem ser justificadas pela ausência do copolímero que, no caso dos filmes de sericina, acarretou em uma reticulação desuniforme da solução, havendo a formação de filmes em apenas algumas regiões. Em ambos os casos, as membranas se mostraram inadequadas para o processo de pervaporação.

Para a formulação contendo apenas PVA em sua composição, pode-se visualizar que houve a formação de uma camada densa de filme sobre o suporte, sem rachaduras e imperfeições perceptíveis. Pode-se também, através da seção transversal, concluir que o filme produzido é ausente de poros, isto é, o procedimento adotado para produção de membranas densas foi satisfatório.

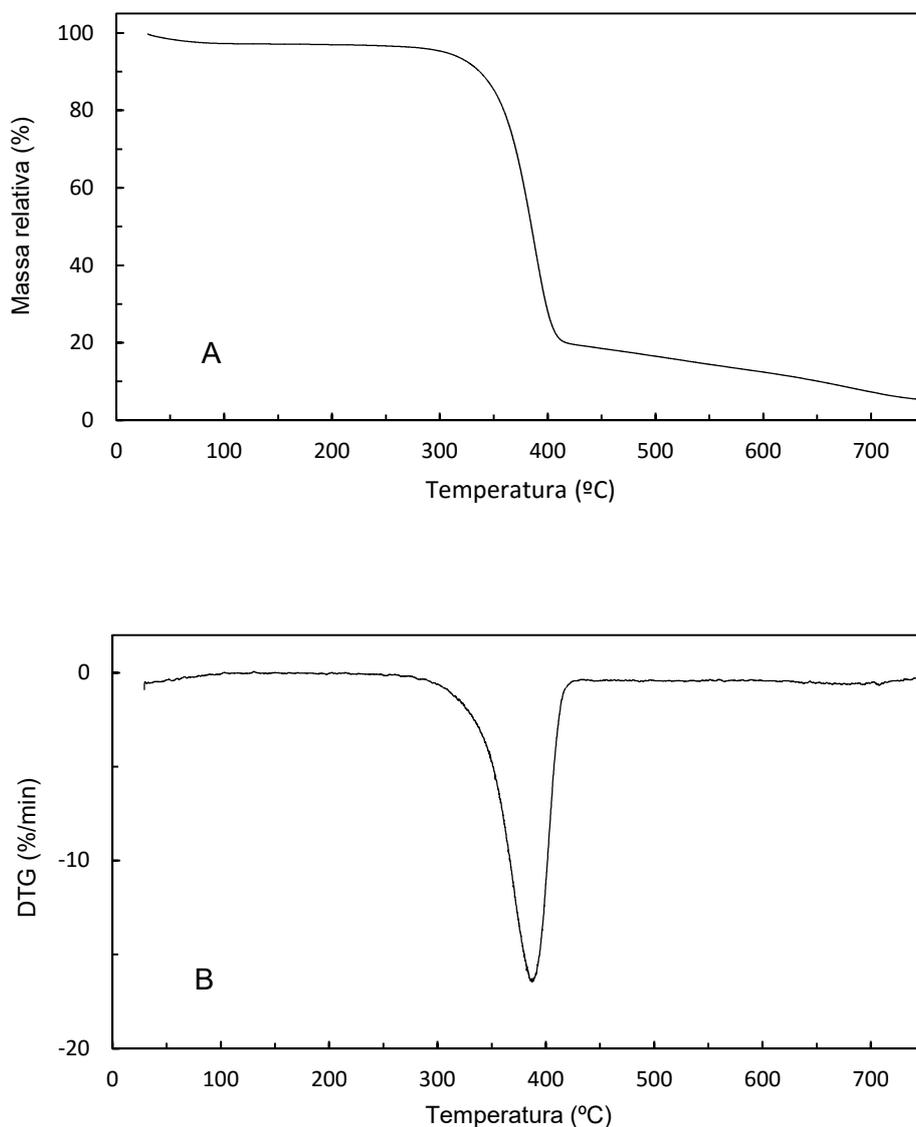
Para as blendas de formulação S/P-2 e F/P-2, os resultados obtidos são análogos, não havendo maiores imperfeições ou poros na superfície densa formada no processo. No entanto, para a membrana de fibroína pura F-2, a micrografia da seção transversal indicou que a superfície densa apresentou-se pouco aderente ao suporte poroso.

Por fim, conclui-se que as formulações contendo PVA puro e as blendas entre sericina, fibroína e PVA foram consideradas adequadas do ponto de vista morfológico para se realizar o processo de pervaporação, o que não ocorreu nas membranas com ausência do copolímero em sua composição.

4.2.4 Análise Termogravimétrica

Os ensaios de TGA e DTG foram realizados com o objetivo de avaliar a degradação e estabilidade térmica das blendas a serem utilizadas na pervaporação, assim como análise térmica dos principais componentes que as compõem. Os ensaios térmicos não foram realizados para as formulações contendo apenas sericina e fibroína em sua composição, devido aos defeitos morfológicos apresentados pela microscopia, descartando-os para a utilização na pervaporação. Todas as outras formulações foram averiguadas neste quesito. Primeiramente, para permitir a análise das blendas S/P-2 e F/P-2, apresenta-se as curvas de TGA e DTG para os componentes isolados. As curvas de degradação e estabilidade térmica para o suporte poroso são mostradas na Figura 23.

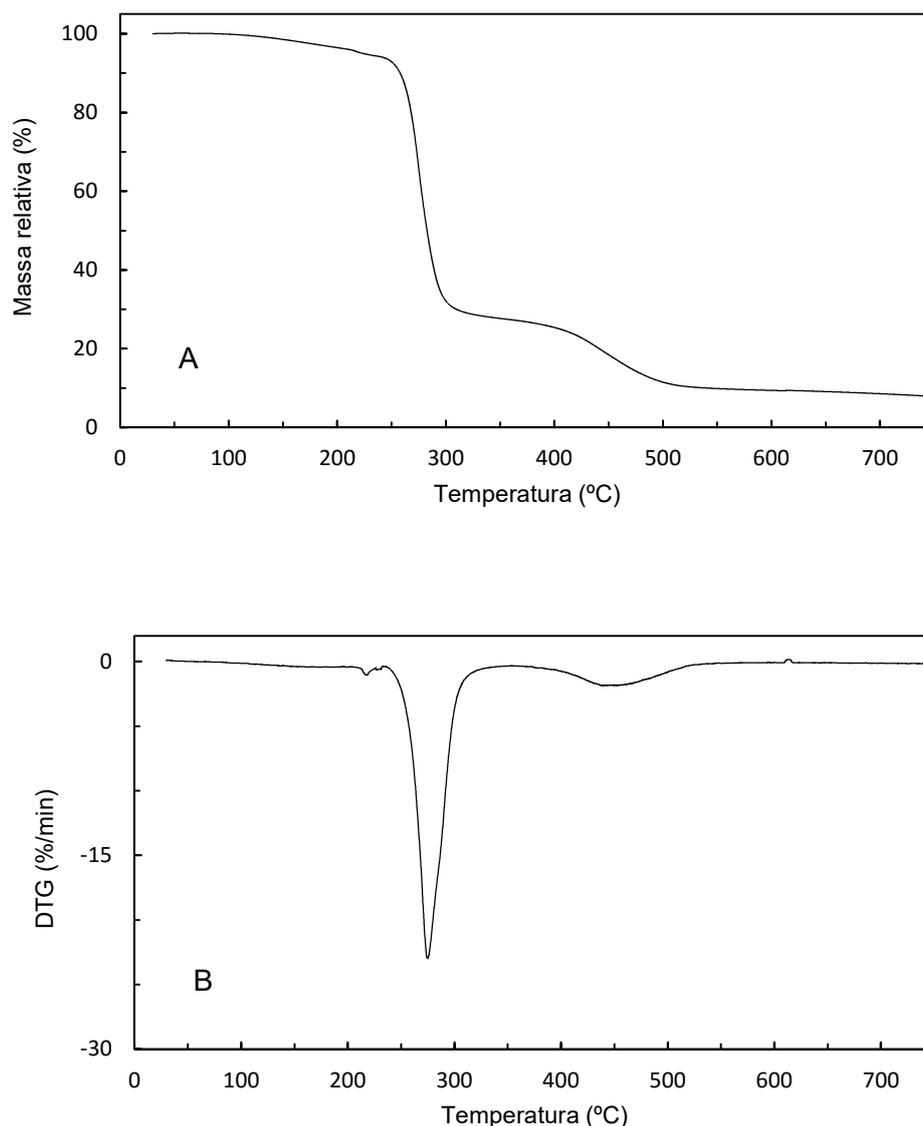
FIGURA 23 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA O SUPORTE POROSO



FONTE: O AUTOR (2017)

Nota-se que, para o suporte poroso, houve apenas um evento térmico significativo, evidenciado pelas curvas de TGA e DTG. O evento ocorreu na temperatura de 382 °C, responsável por uma perda de massa de aproximadamente 70% da massa inicial da amostra.

FIGURA 24 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA O PVA

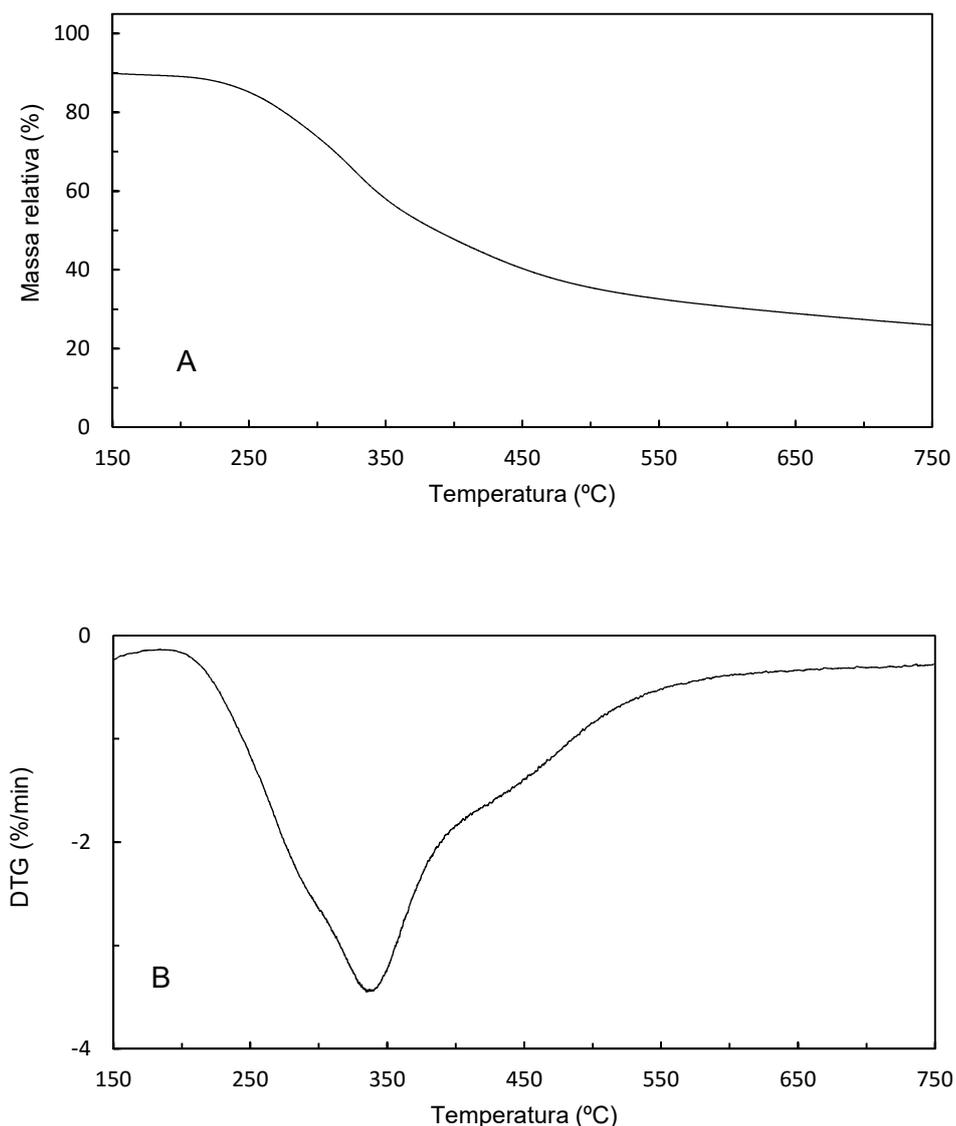


FONTE: o autor (2017)

As curvas de TGA e DTG para o PVA são mostradas na Figura 24. Para o PVA, as curvas de degradação e estabilidade térmica indicam dois eventos característicos. O primeiro, ocorrido na temperatura de 272 °C, correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 62% da massa inicial da amostra. O segundo evento térmico observado, cuja intensidade foi substancialmente menor do que o primeiro, ocorreu na temperatura de 458 °C, no qual houve uma perda de em torno de 16% da massa inicial.

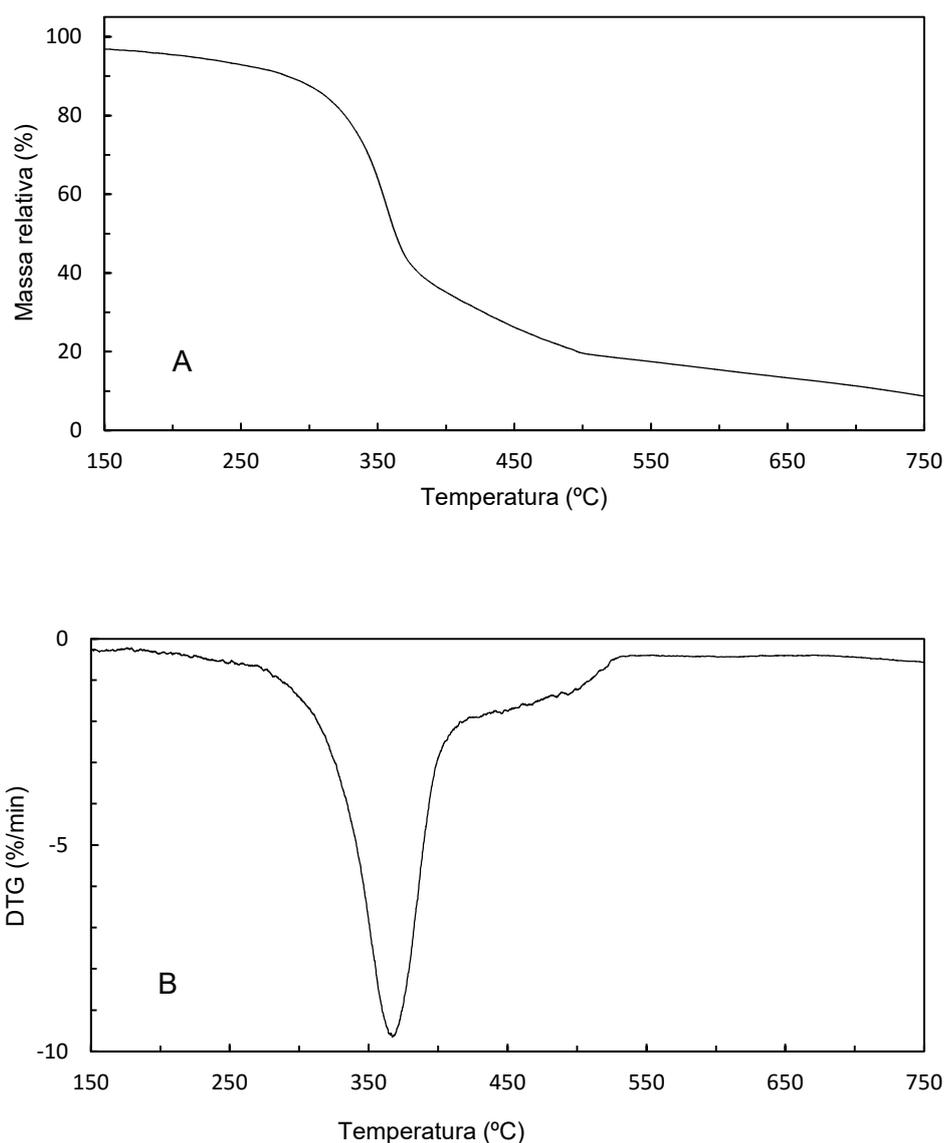
De forma análoga, as Figuras 25 e 26 apresentam as curvas de TGA e DTG para a sericina e fibroína, respectivamente. Para estas amostras, optou-se por apresentar as curvas térmicas a partir da temperatura de 150 °C, evitando-se, assim, eventos térmicos relacionados à perda de umidade da proteína, especialmente no caso da sericina, esta possuindo maior teor de umidade mesmo na forma em pó, devido à sua solubilidade em água.

FIGURA 25 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA A SERICINA



FONTE: o autor (2017)

FIGURA 26 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA A FIBROÍNA



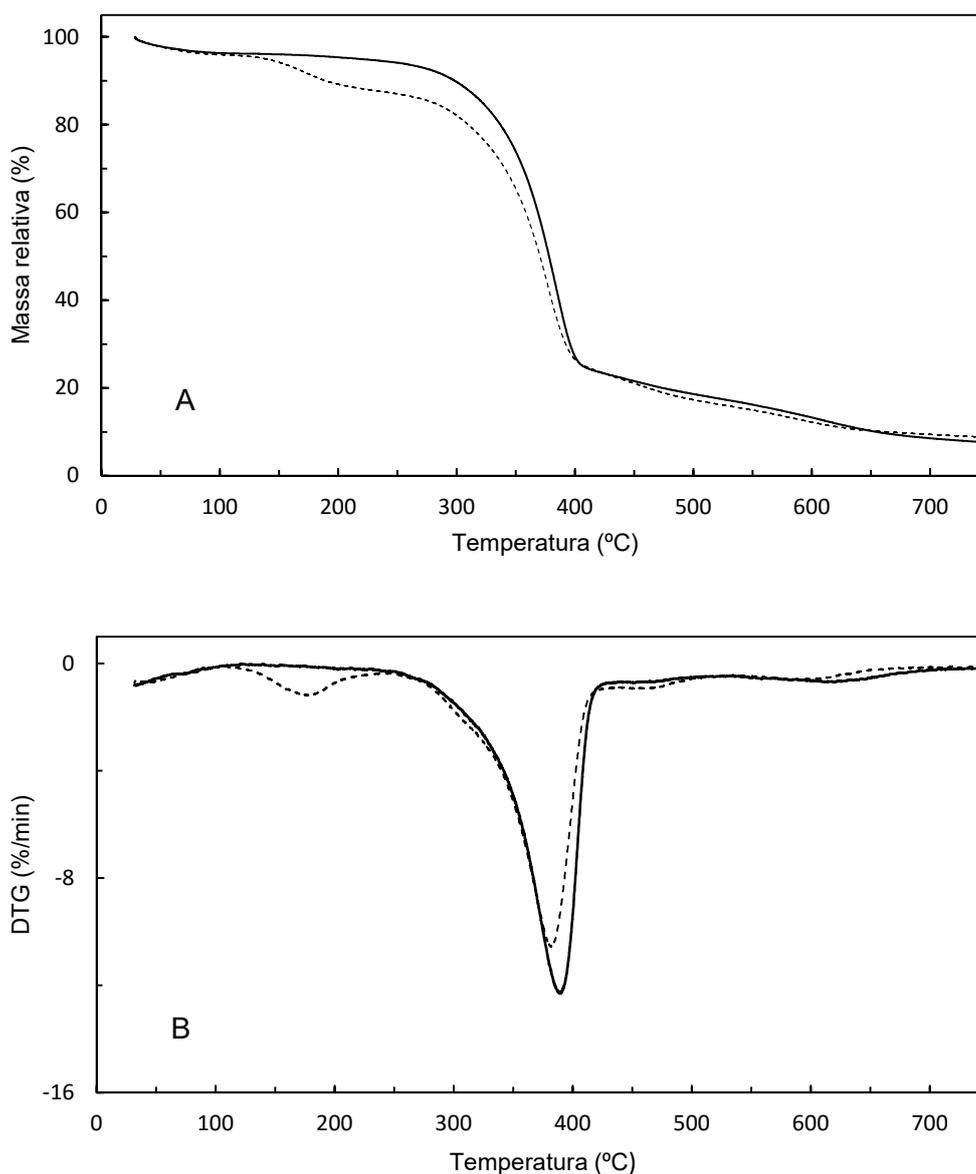
FONTE: o autor (2017)

Pela análise das Figuras 25 e 26, pode-se concluir que houve um evento térmico significativo para ambas as proteínas. A sericina apresentou aproximadamente 59% de perda da massa inicial entre as temperaturas de 207 °C e 605 °C. De forma análoga, a fibroína apresentou aproximadamente 75% de perda de massa numa faixa de temperatura partindo de 261 °C até 555 °C. Para a fibroína, pôde-se definir a temperatura de 375 °C como a característica, visto que nessa temperatura há um pico evidente da degradação térmica. Para a sericina, no entanto, não foi possível identificar uma temperatura característica

ao evento, devido à sua branda ocorrência. Tal fato condiz com o conhecimento prévio de que a sericina possui grande variação em sua cadeia, sendo esperado que a degradação ocorra em faixas mais abrangentes de temperatura. Ainda, tem-se que a análise de degradação térmica da sericina foi realizada após os procedimentos de solubilização, precipitação por congelamento e secagem, as quais podem ter contribuído para ausência de temperatura característica.

O agente reticulante, por não ser considerado como componente primário das membranas, como a sericina, fibroína, ou PVA, não foi analisado separadamente. A sua presença, no entanto, é facilmente identificável através da comparação entre as formulações F/P-1 e F/P-2 que possuem, respectivamente, 15% e 40% de DMU em base seca. Ambas as blendas foram analisadas termicamente com a presença do suporte poroso. Estas curvas térmicas são expostas na Figura 27.

FIGURA 27 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA AS FORMULAÇÕES F/P-1 (—) E F/P-2 (- - -). INFLUÊNCIA DO RETICULANTE



FONTE: o autor (2017)

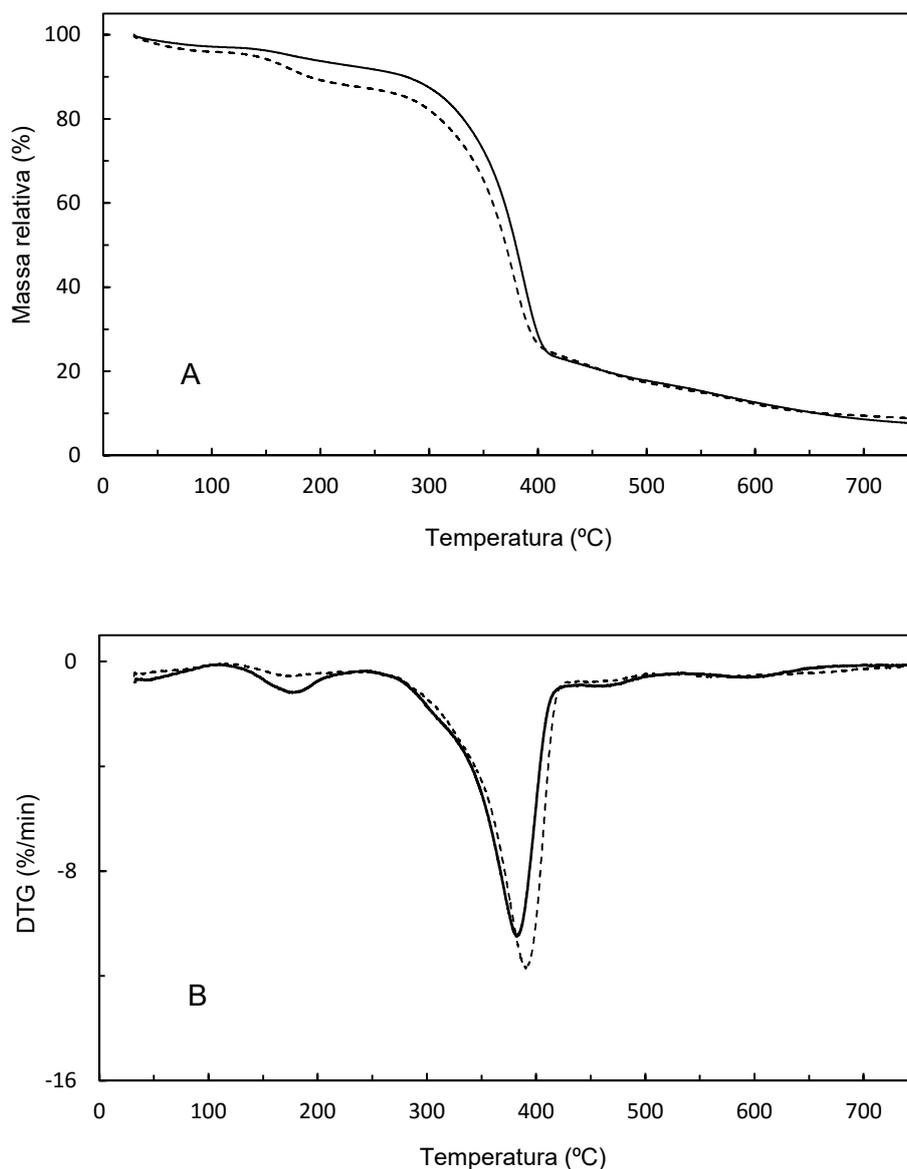
A Figura 27 permite avaliar a presença do agente reticulante devido ao evento térmico identificado na temperatura de 173 °C o qual foi mais significativo para a formulação F/P-2, na qual correspondeu a uma perda de massa de aproximadamente 8% da massa inicial. Para a formulação F/P-1, a perda correspondeu a aproximadamente 2,5% da massa inicial da amostra. A diferença entre as perdas de massa neste evento térmico é similar à diferença de agente reticulante nas duas amostras.

Por fim, foram analisadas as amostras a serem utilizadas no processo de pervaporação para desidratação do etanol e processamento da cachaça artesanal. Tais formulações, S/P-2 e F/P-2, foram analisadas isoladamente e os resultados de TGA e DTG das mesmas encontra-se na Figura 28.

Observa-se, para ambas as amostras, um perfil térmico diferente em relação aos seus componentes individuais. Apenas dois eventos térmicos foram identificados. O primeiro corresponde á degradação do reticulante, nas condições expostas anteriormente. O segundo evento, ocorrido proximamente à temperatura de degradação do suporte, corresponde à grande parcela de perda de massa de ambas as amostras. Não foi possível a identificação de eventos característicos para a sericina ou fibroina, assim como para o PVA, o que se deve ao fato destes componentes apresentarem diversos eventos térmicos distintos que se sobrepõem e o suporte poroso, por sua vez, por corresponder à maior parcela mássica da amostra, teve sua degradação evidenciada.

Como observação final, destaca-se que, para quaisquer formulações confeccionadas, confirma-se a estabilidade térmica das membranas, visto que a degradação ocorre apenas para temperaturas superiores a 173 °C.

FIGURA 28 - CURVAS DE TGA (A) E DTG (B) PARA AS FORMULAÇÕES S/P-2 (—) E F/P-2 (---)



FONTE: o autor (2017)

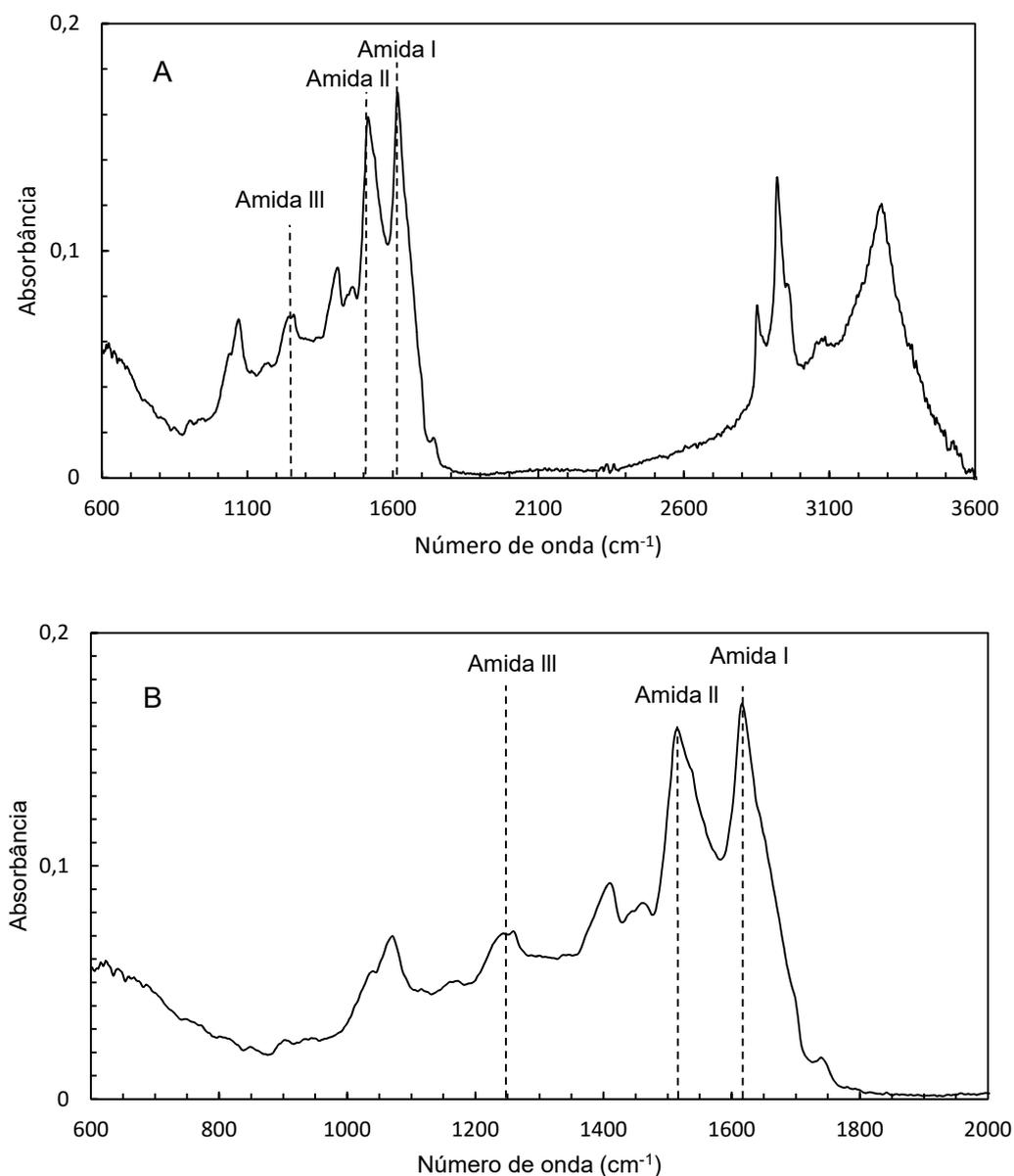
4.2.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Os ensaios de espectroscopia de absorção no infravelho (FTIR) foram conduzidos com o objetivo de avaliar as ligações e os grupos funcionais característicos dos polímeros, auxiliando em sua caracterização estrutural. Os ensaios foram conduzidos apenas para as blendas contendo sericina e PVA em

sua composição. Para fins de comparação, as membranas de sericina pura também foram analisadas.

Inicialmente, para analisar as ligações características da molécula de sericina, avaliou-se a formulação S-2, cujo espectro é exposto na Figura 29.

FIGURA 29 – ESPECTRO DE FTIR PARA A MEMBRANA S-2

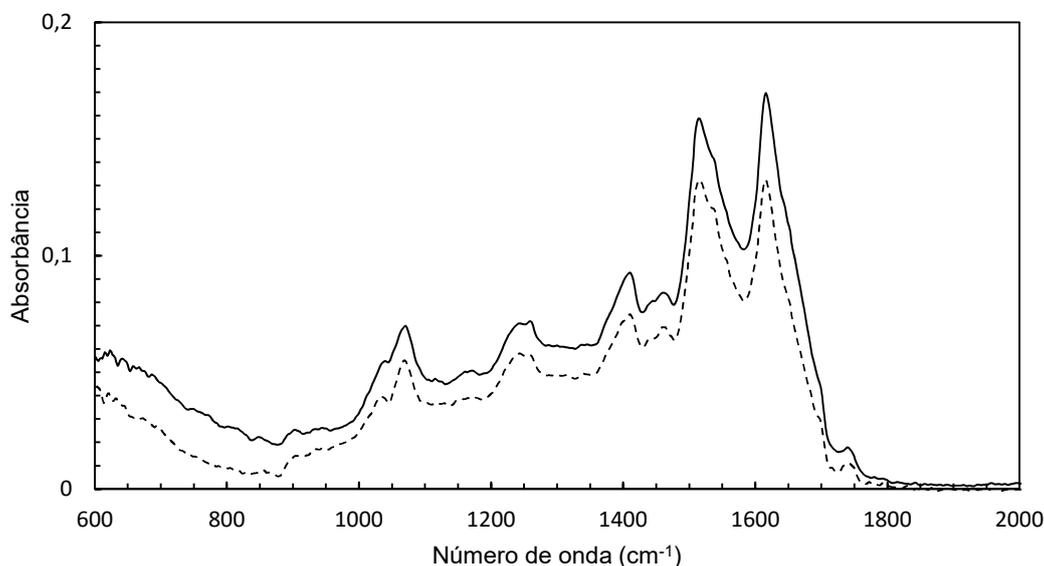


FONTE: o autor (2017)

Os espectros FTIR-ATR dos filmes de sericina exibiram bandas de absorção características de amida, sendo que três diferentes picos de vibração distintos associados com essa proteína foram observados: amida I (1616 cm⁻¹),

amida II (1530 cm^{-1}) e amida III (1242 cm^{-1}). Absorção relativa à amida I representa a vibração de estiramento C=O do grupo amida. Absorção relativa à amida II contém contribuições de N-H e vibrações de estiramento C-N; amida III surge principalmente de vibrações de estiramento C-N unidas à vibração N-H em plano. Membranas de sericina pura com diferentes quantidades de reticulante apresentaram resultados bastante similares para as bandas de absorção, indicando que a adição do agente reticulante não alterou significativamente a natureza das ligações presentes (TERAMOTO; MIYAZAWA, 2005). Observação similar também pode ser feita através da Figura 30, que apresenta os espectros de FTIR para as membranas de sericina pura na região de interesse, variando-se a quantidade de reticulante. Percebe-se variação apenas nas intensidades dos picos, sendo que o perfil permanece o mesmo, indicando manutenção na natureza das ligações presentes nas membranas analisadas.

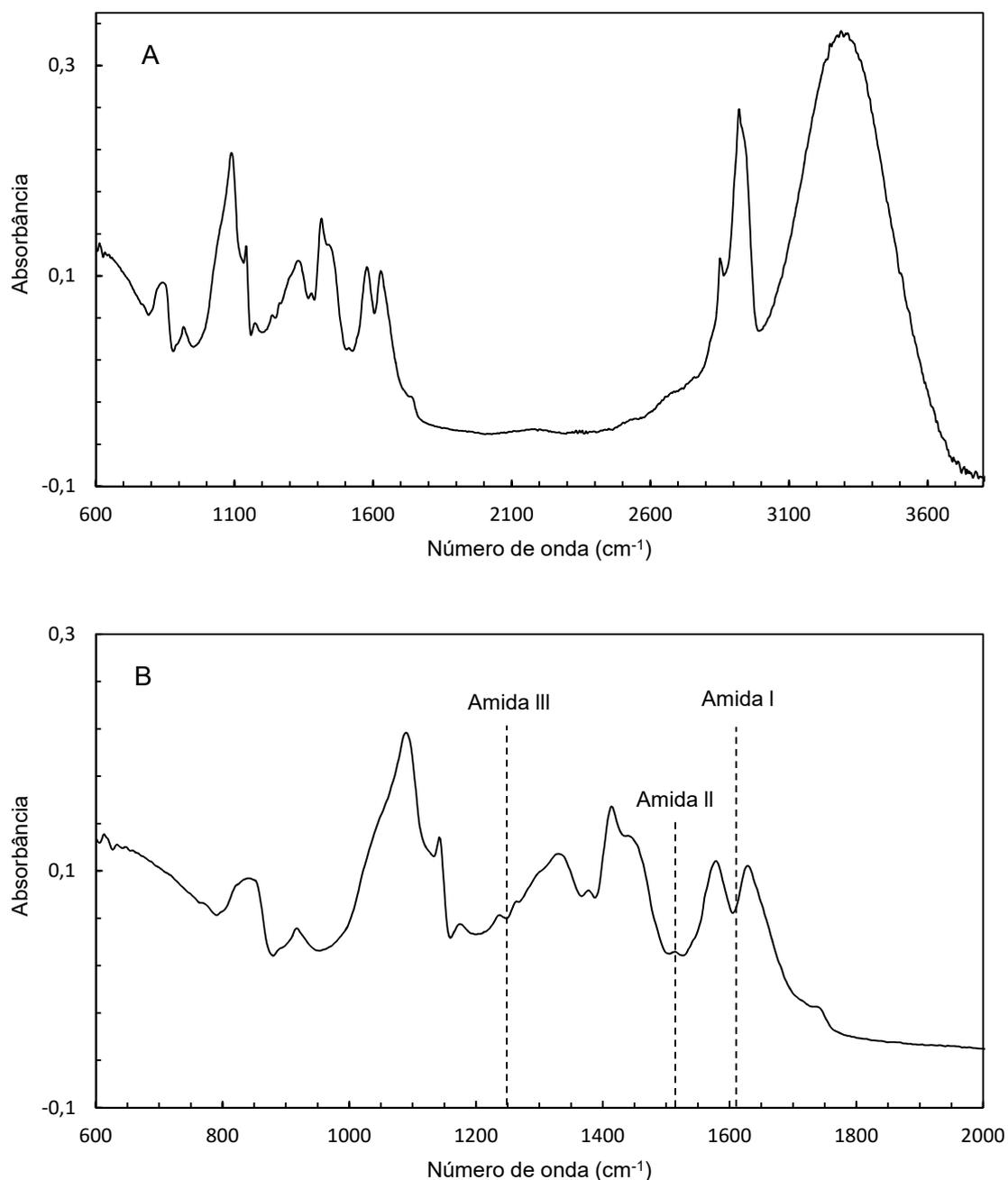
FIGURA 30 – ESPECTRO DE FTIR PARA AS MEMBRANAS S-1 (---) E S-2 (—)



FONTE: o autor (2017)

Para facilitar a interpretação dos espectros da blenda S/P-2, utilizada nos ensaios de pervaporação, apresenta-se, primeiramente, o espectro da membrana contendo apenas PVA, de acordo com a formulação P-2, cujo espectro é apresentado na Figura 31.

FIGURA 31 – ESPECTRO DE FTIR PARA A MEMBRANA P-2

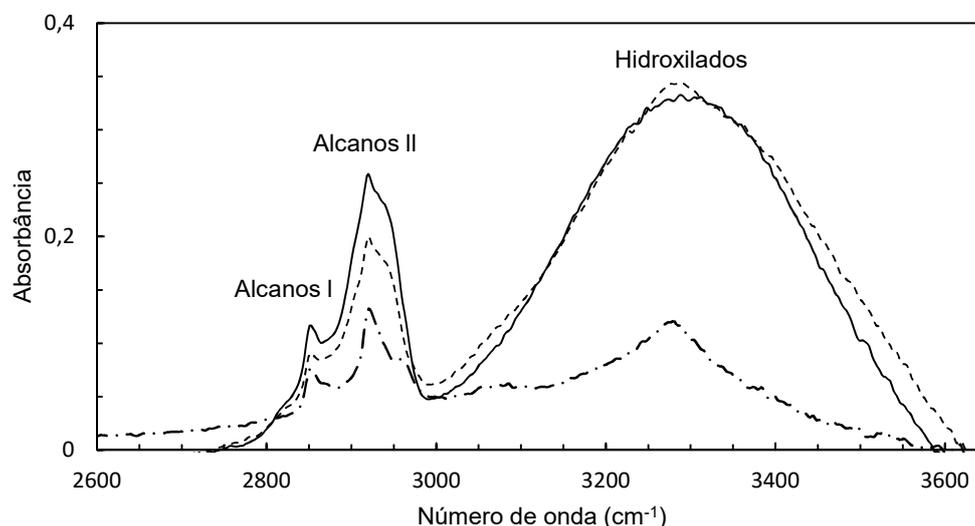


FONTE: o autor (2017)

Nota-se uma variação significativa no perfil dos espectros de FTIR para a amostra P-2 em comparação com as de sericina pura. Não há mais picos nas regiões características da proteína amida, ao passo que os espectros observados para números de onda a partir de 3000 cm⁻¹ foram mais expressivos. Tal mudança fica ainda mais evidente comparando também as blendas segundo

a formulação S/P-2, com a qual pode-se realizar espectros variando a quantidade de PVA na blenda, conforme Figura 32.

FIGURA 32 – ESPECTRO DE FTIR PARA AS MEMBRANAS S-2 (-.-.-), S/P-2 (- - -) E P-2 (—)



FONTE: o autor (2017)

Para os filmes contendo maiores teores de PVA, distingue-se três picos denominados de Alcanos I, Alcanos II e Hidroxilados, nos números de onda de 2850, 2925 e 3300 cm^{-1} , respectivamente. Os picos denominados de Alcanos I e II são característicos das vibrações das ligações C-H, com diferentes orbitais. Tais ligações são características e presentes em maior quantidade em moléculas derivadas de alcanos. Já o pico denominado de hidroxilados é comumente abrangente e corresponde às vibrações das ligações C-OH e ligações de hidrogênio, que são características e presentes em grande quantidade em compostos alcoólicos (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

4.2.6 Propriedades Mecânicas

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos para a resistência à tração (RT), relativa ao ponto de ruptura, e alongação na ruptura (EL), para as diversas

formulações analisadas, assim como para o suporte poroso, analisado separadamente.

TABELA 7 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E ELONGAÇÃO NA RUPTURA PARA DIVERSAS FORMULAÇÕES DE MEMBRANAS PRODUZIDAS

FORMULAÇÃO	RT (MPa)	EL (%)
F-2	11,2 ± 3,4 ^A	6,2 ± 1,1 ^{AB}
F/P-2	11,3 ± 2,5 ^A	8,8 ± 2,4 ^A
S/P-2	9,7 ± 3,8 ^A	8,0 ± 2,6 ^{AB}
Suporte	12,8 ± 1,1 ^A	5,9 ± 1,4 ^B

FONTE: o autor (2017)

NOTAS: Médias com letras iguais na mesma coluna indicam que não houve diferença estatística de acordo com o teste de Tukey ($p < 0.05$)

De acordo com a análise de variância (ANOVA), está claro que, no âmbito de propriedades mecânicas, a adição do copolímero apresentou pouca influência, restrita apenas para os ensaios de alongação. Ainda assim, tem-se que os valores de alongação foram substancialmente menores dos reportados na literatura para blendas com PVA não suportadas, nos quais a alongação chega a 30%, em média (TURBIANI, 2011).

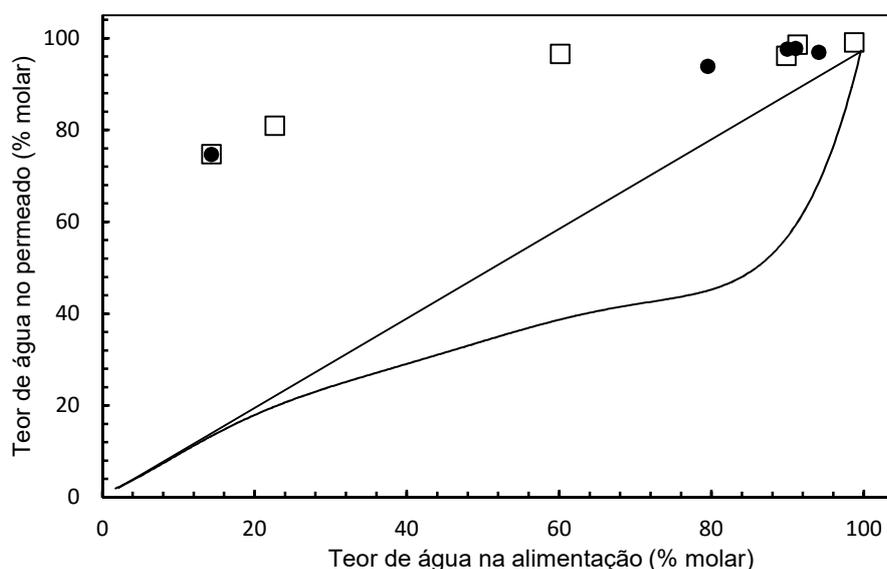
Com relação à resistência à tração, a análise de variância indicou não haver diferença entre as formulações, isto é, a adição do copolímero não alterou esta propriedade, que foi definida pela presença do suporte poroso. Ainda, membranas não suportadas de fibroína reticuladas com glutaraldeído apresentaram piores propriedades mecânicas com relação à alongação na ruptura (aproximadamente 1%), ao passo que a resistência à tração foi similar, valor encontrado de aproximadamente 10 Mpa. De forma geral, foi constatado que, devido ao baixo valor de alongação, tal membrana tinha características de um material frágil e quebradiço (FREDDI; ROMANO; MASSARA; TSUKADA, 1995). Neste estudo, porém, tais observações não foram realizadas, indicando que a principal influência na obtenção de adequadas propriedades mecânicas foi a presença do suporte poroso.

4.3 DESIDRATAÇÃO DE ETANOL VIA PERVAPORAÇÃO

4.3.1 Efeito da Composição da Alimentação

Os resultados a seguir avaliam a performance das blendas S/P-2 e F/P-2 na desidratação do etanol por pervaporação. Como comparação, ensaios foram realizados também para a membrana P-2, avaliando-se a influência do copolímero na eficiência da separação. Tais resultados estão agrupados na Figura 33, que relaciona o teor de água no permeado com a composição na alimentação, comparando-se com dados de equilíbrio líquido-vapor para uma solução aquosa de etanol obtidos na literatura (GMEHLING; ONKEL, 1977).

FIGURA 33 – EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NA COMPOSIÇÃO DO PERMEADO PARA AS BLENDA S/P-2 (●) E F/P-2 (□) PARA UMA SOLUÇÃO DE ETANOL E ÁGUA, (—) DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR A 20 °C E 666,6 Pa



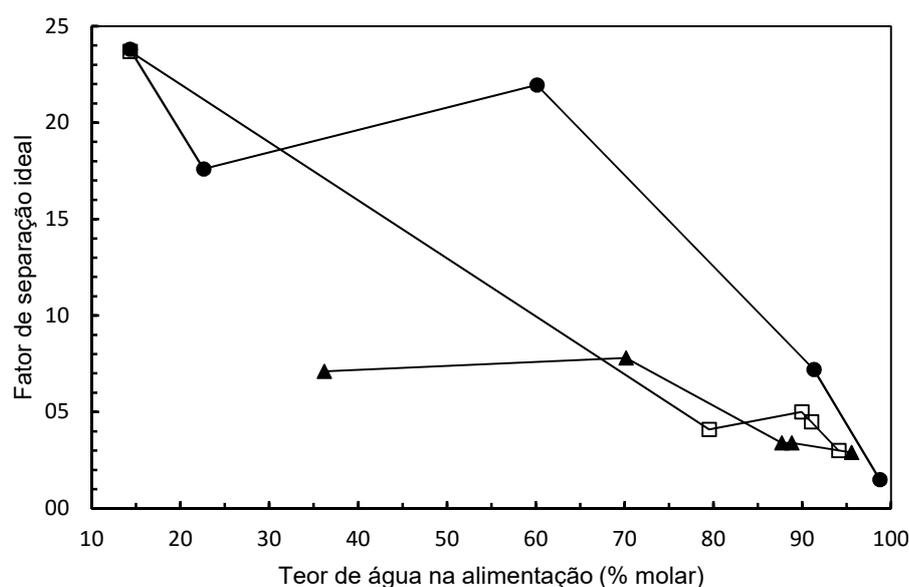
FONTE: o autor (2017)

Conforme observado na Figura 33, ambas as blendas selecionadas apresentaram seletividade preferencial para a água, visto que, em todas as composições da solução de alimentação avaliadas, o teor de água no permeado foi superior ao da alimentação.

Percebe-se também uma separação mais efetiva para teores de água na alimentação menos elevados. Para um teor de água na alimentação de 14,3 % molar, ambas as blendas apresentaram um permeado com 76,8 % molar de água. Nas mesmas condições de temperatura e pressão, trabalhando-se com uma solução de alimentação contendo 98,7 % molar de água, as blendas de sericina e fibroína apresentaram, respectivamente, teores de água no permeado de 99,1 e 99,6 % molar, indicando que nestas circunstâncias houve menor variação no teor de água após o processo de permeação. Nota-se que o processo de desidratação do etanol por pervaporção possibilitou uma inversão da curva de equilíbrio, já que processos tradicionais de separação baseadas na diferença de volatilidade tendem a fornecer uma corrente na fase vapor rica no componente mais volátil. No estudo em questão, foi observado o oposto, sendo que o transporte foi seletivo ao componente menos volátil presente na solução.

A Figura 34 expõe a influência da composição da solução de alimentação no fator de separação ideal para as blendas S/P-2 e F/P-2. Para fins de comparação são apresentados os fatores de separação obtidos para a membrana P-2. Assim, deve-se avaliar a influência do copolímero na eficiência da separação.

FIGURA 34 – EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NO FATOR DE SEPARAÇÃO IDEAL PARA AS BLENDA S/P-2 (—●—) E F/P-2 (—□—) E PARA A MEMBRANA P-2 (—▲—) PARA UMA SOLUÇÃO DE ETANOL E ÁGUA, A 20 °C E 666,6 Pa



FONTE: o autor (2017)

A eficiência da separação mostrou-se mais elevada para soluções contendo menores concentrações de água na alimentação, isto é, para uma solução de alimentação mais rica em etanol. Em especial, no ponto de azeotropia (14,3 % molar) o fator de separação ideal apresentou seu maior valor, 23,7 para ambas as blendas analisadas.

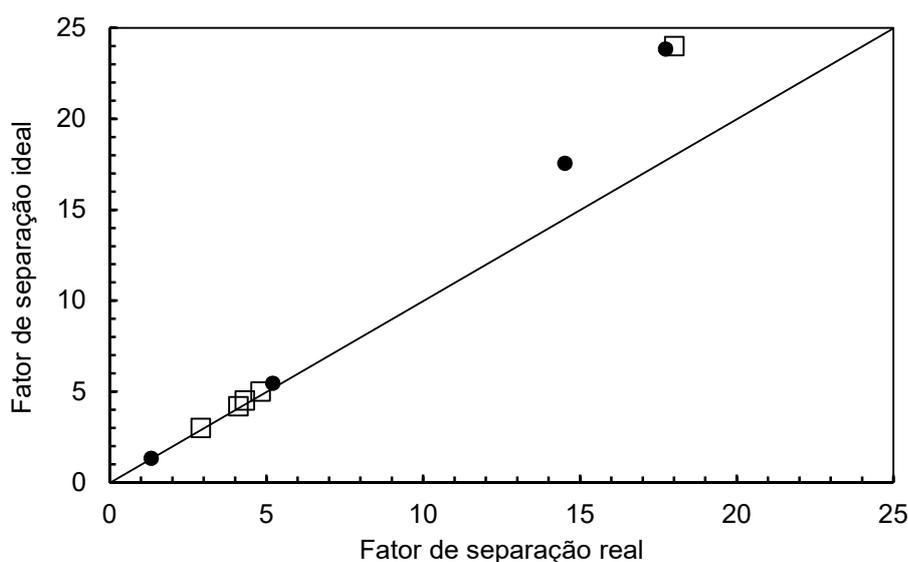
A membrana P-2 apresentou fatores de separação inferiores aos das blendas S/P-2 e F/P-2, embora ainda tenha apresentado permeação favorável à água, sendo que esta foi mais acentuada conforme o aumento da concentração de água na solução a ser processada. Este resultado sugere que a separação mais efetiva observada pode ser atribuída à presença da fase proteica, e não do copolímero. Isto deve-se, ao menos em parte, ao fato de membranas de PVA apresentarem um elevado grau de intumescimento em comparação com blendas com proteínas, acarretando em uma separação menos eficiente, devido à passagem facilitada dos outros componentes da solução. Tais resultados são coerentes com as observações baseadas na literatura. Blendas de sericina e PVA reticuladas com DMU apresentaram resultados similares para a influência da composição da solução de alimentação no fator de separação, nos quais uma alimentação bastante rica em água promoveu maior intumescimento da membrana, facilitando a difusão de ambos os componentes presentes na membrana, tornando a separação menos eficiente. Tal observação está de acordo com o modelo de sorção-difusão proposto, visto que tal etapa de difusão afeta diretamente a seletividade global do processo de pervaporação (GIMENES; LIU; FENG, 2007).

Blendas hidrofílicas de fibroína e quitosana com diversos graus de reituculação também apresentaram comportamento semelhante da eficiência da separação, especialmente para filmes não reticulados, para os quais a separação foi menos eficiente, devido ao maior grau de intumescimento apresentado pelas blendas. No entanto, para blendas reticuladas com glutaraldeído (concentração de 1,5% molar), trabalhando-se a 50 °C, para uma solução de alimentação com 12,3 % molar de água, obteve-se um permeado com teor de água de 95,8 % molar, correspondendo a um fator de separação de aproximadamente 160. Quando o teor de água na alimentação foi de 90,2 %

molar, obteve-se no permeado 98,3 % molar de água, sendo que neste caso o fator de separação foi de 6,4, indicando grande redução na eficiência de separação ao aumentar o teor de água na alimentação (CHEN; LI; SHAO; ZHONG; YU, 1999).

Por fim, a Figura 35 apresenta, para os teores de água da alimentação referentes à Figura 34, os fatores de separação ideal e real para as blendas S/P-2 e F/P-2, calculados através das equações 35 e 36, respectivamente. Como resultado, percebe-se que, para maiores teores de água na alimentação, condições nas quais a seletividade da separação foi menor, os valores obtidos para o fator de separação são próximos, com uma diferença máxima de 5% entre os mesmos. No entanto, quando a seletividade do processo foi maior, para maiores teores de etanol na alimentação, o desvio entre os fatores de separação foi da ordem de 20%, ilustrando que a abordagem de seletividade mediante relação entre as permeabilidades dos componentes tende a superestimar a eficiência da separação. Logo, observa-se que para soluções de alimentação ricas em etanol, os desvios da condição de idealidade na permeação se mostraram mais evidentes. Tais desvios do comportamento ideal estão de acordo com as mudanças estruturais que tais proteínas apresentam em soluções concentradas de etanol, conforme abordado com mais detalhes na seção 4.4.

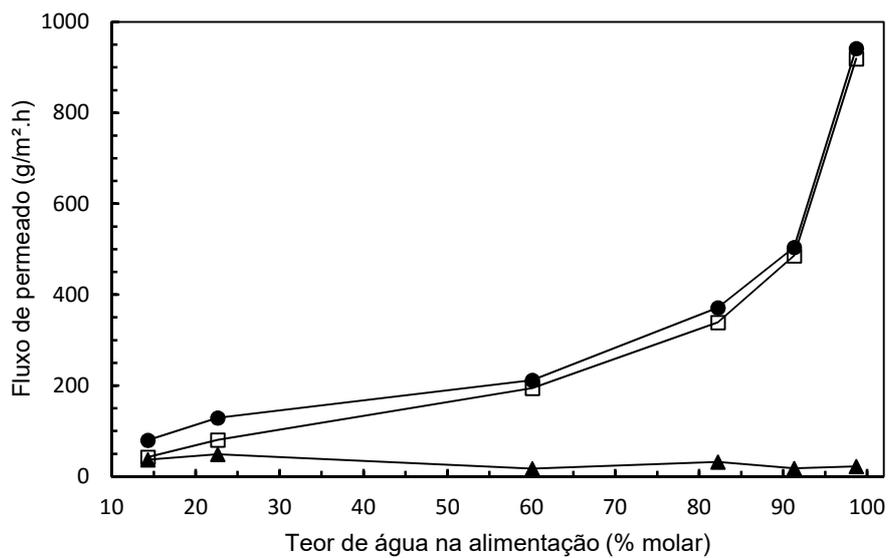
FIGURA 35 – FATORES DE SEPARAÇÃO REAL E IDEAL PARA DIFERENTES TEORES DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO (% MOLAR) PARA AS BLENDA S/P-2 (●) E F/P-2 (□).



FONTE: o autor (2017)

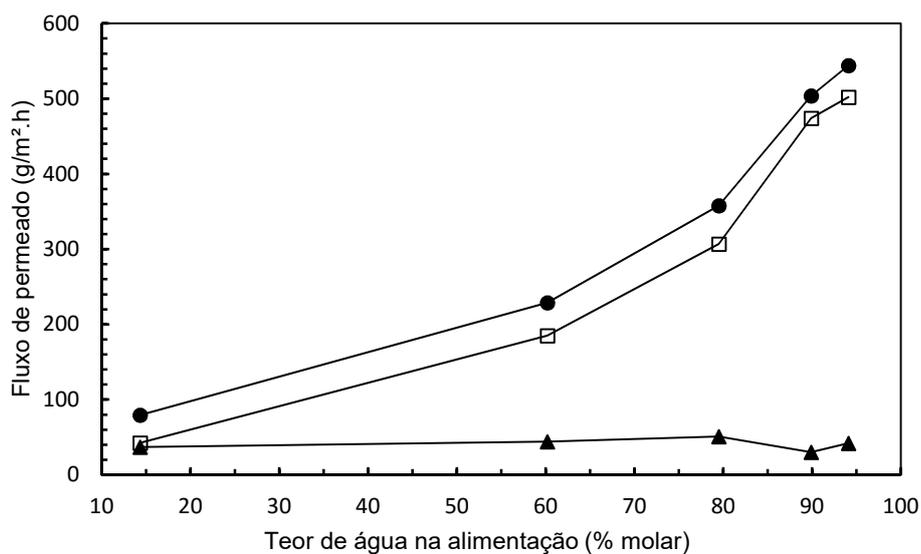
Os valores de fluxo de permeado para o etanol e água para as blendas S/P-2 e F/P-2, assim como para a membrana P-2 são, respectivamente, mostrados nas Figuras 36, 37 e 28, mantendo-se a temperatura constante a 20 °C e a pressão aplicada à 666,6 Pa.

FIGURA 36 – EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NO FLUXO DE PERMEADO TOTAL (—●—), DE ÁGUA (—□—) E DE ETANOL (—▲—) PARA A BLENDAS S/P-2 A 20 °C E 666,6 Pa



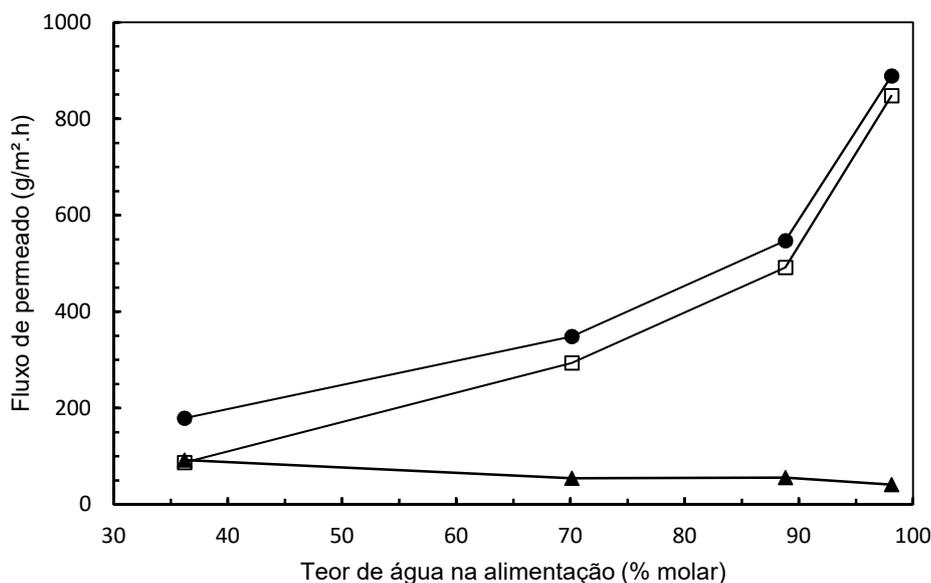
FONTE: o autor (2017)

FIGURA 37 – EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NO FLUXO DE PERMEADO TOTAL (—●—), DE ÁGUA (—□—) E DE ETANOL (—▲—) PARA A BLENDAS F/P-2 A 20 °C E 666,6 Pa



FONTE: o autor (2017)

FIGURA 38 – EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NO FLUXO DE PERMEADO TOTAL (—●—), DE ÁGUA (—□—) E DE ETANOL (—▲—) PARA A MEMBRANA P-2 A 20 °C E 666,6 Pa



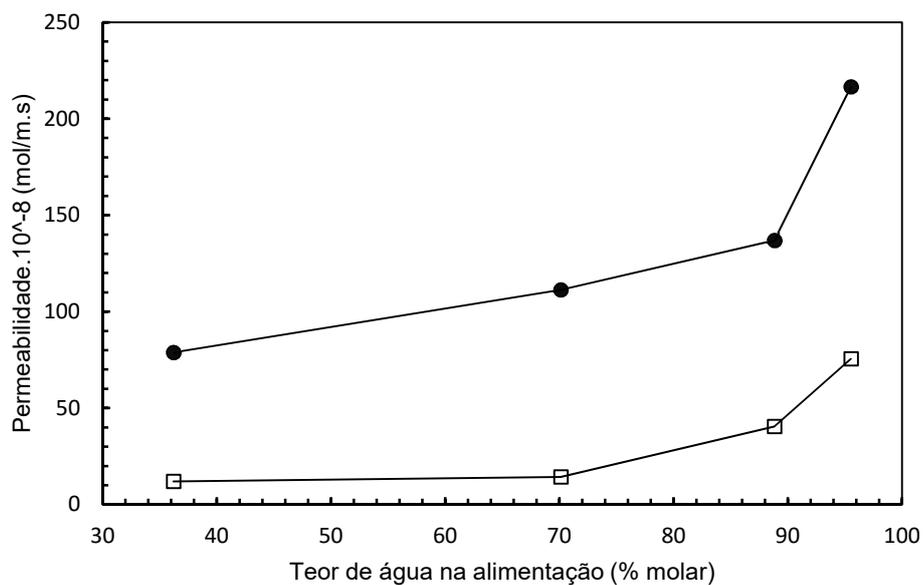
FONTE: o autor (2017)

Analisando o comportamento do fluxo de permeado nos ensaios realizados, percebe-se um comportamento similar entre as blendas de sericina e fibroína, assim como a membrana de PVA, de forma que a composição da alimentação afeta o fluxo de permeado de forma distinta do fator de separação, isto é, o fluxo total de permeado tende a ser mais elevado para teores de água na alimentação maiores.

Conforme diversos estudos reportados em literatura, para membranas hidrofílicas, o fluxo de permeado tende a ser mais intenso aumentando-se o teor de água da alimentação, o que acarreta em um maior intumescimento da membrana. A influência da composição de alimentação no fator de separação e no fluxo total de permeado é comumente denominada de *trade-off* entre a seletividade e permeabilidade da membrana, sendo amplamente reportado tanto para filmes hidrofílicos quanto hidrofóbicos (CHEN; LI; SHAO; ZHONG; YU, 1999, SUN; LI; XU, 2013, GIMENES; LIU; FENG, 2007, NOBREGA; GARCIA; HABERT, 1991, BAKER; WIJMANS; HUNG, 2009).

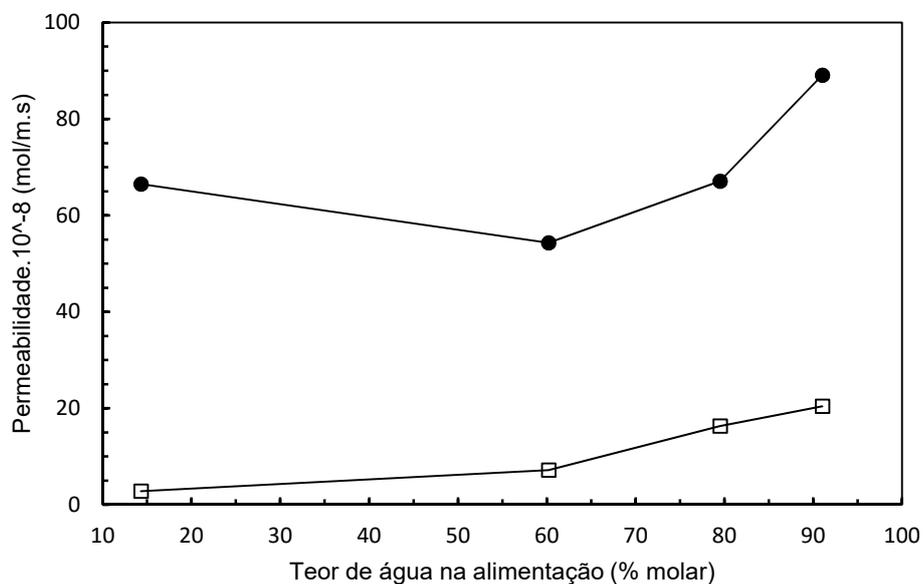
O aumento do fluxo total de permeado pode ser atribuído ao aumento do fluxo de água, sendo que o fluxo de permeado para o etanol foi menos influenciado pela composição da solução de alimentação.

FIGURA 39 – EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NA PERMEABILIDADE DA ÁGUA (—●—) E DO ETANOL (—□—) PARA A BLENDAS S/P-2 A 20 °C E 666,6 Pa



FONTE: o autor (2017)

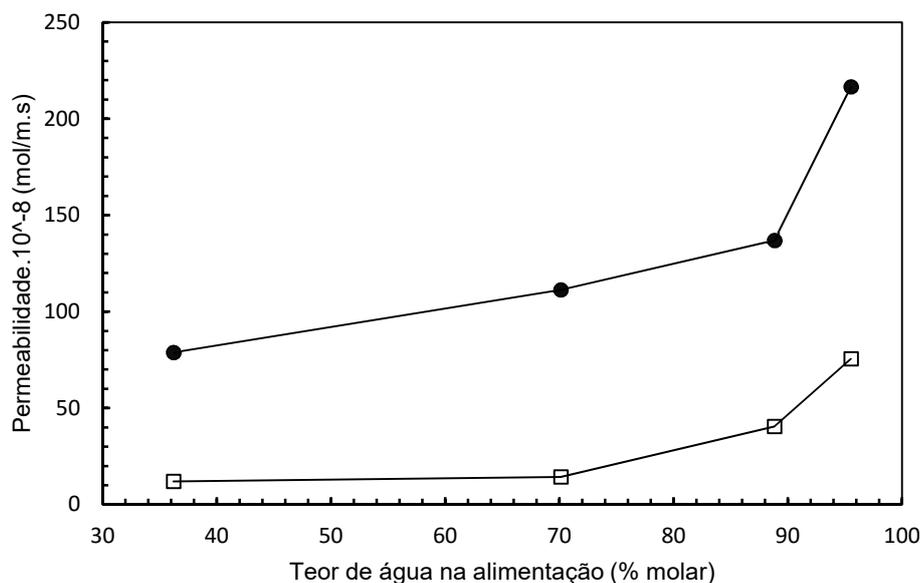
FIGURA 40 – EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NA PERMEABILIDADE DA ÁGUA (—●—) E DO ETANOL (—□—) PARA A BLENDAS F/P-2 A 20 °C E 666,6 Pa



FONTE: o autor (2017)

Os valores de permeabilidade para a água e para o etanol para as blendas S/P-2 e F/P-2, assim como para a membrana P-2 são, respectivamente, mostrados nas Figuras 39, 40 e 41, mantendo-se a temperatura constante a 20 °C e a pressão aplicada à 666,6 Pa.

FIGURA 41 – EFEITO DO TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO NA PERMEABILIDADE DA ÁGUA (—●—) E DO ETANOL (—□—) PARA A MEMBRANA P-2 A 20 °C E 666,6 Pa



FONTE: o autor (2017)

A permeabilidade de um componente na membrana é uma propriedade intrínseca que relaciona ambas as etapas de sorção e difusão. A avaliação da pervaporação por meio da análise das permeabilidades é mais adequada, do que a avaliação exclusiva dos fatores de separação e dos fluxos de permeado (BAKER; WIJMANS; HUANG, 2009). As Figuras 39, 40 e 41 expõem, de forma bastante clara, a hidrofiliicidade das membranas empregadas na pervaporação, já que, em todos os casos, a permeabilidade para a água foi substancialmente maior em comparação com a permeabilidade do etanol.

Em geral, percebe-se que os resultados de permeabilidade corroboram com a observação referente ao *trade-off* feita anteriormente, já que tanto a permeabilidade da água como do etanol aumentaram para teores mais elevados de água na solução de alimentação. Através de análise da equação 34, entende-se que o fluxo de permeado de um componente e a sua permeabilidade na membrana devem ser proporcionais, sendo a permeabilidade essencialmente um coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo de permeado e a força motriz aplicada. Dessa forma, maiores valores de permeabilidade correspondem a maiores fluxos de permeado. Tal observação pôde ser realizada para a fluxo de permeado para a água, o qual aumentou com o teor de água na alimentação, de forma similar à permeabilidade. Para o etanol, no entanto, o aumento do fluxo de

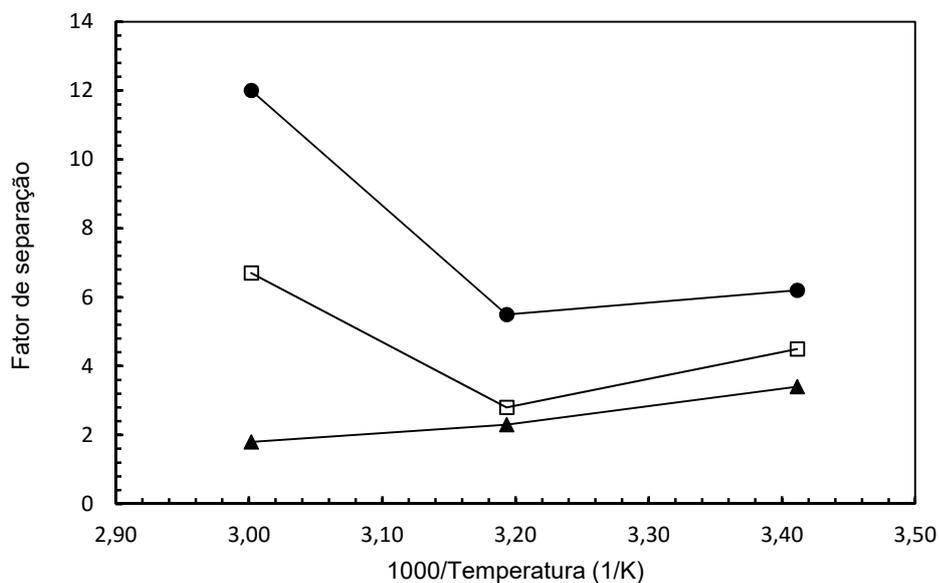
permeado foi menos significativo ou até inexistente, mesmo em condições nas quais sua permeabilidade aumentou de forma significativa. Tal fato se refere à diferença de força motriz aplicada a este componente devido à sua baixa concentração nas condições de aumento de permeabilidade. Sendo assim, observa-se que ocorre uma compensação da permeabilidade do etanol com a força motriz aplicada, resultando em pouco influência no fluxo de permeado.

A eficiência do processo de pervaporação, no entanto, é melhor analisada através da razão entre as permeabilidades da água e do etanol, a qual representa a permeação seletiva, conforme equação 35. Em todos os casos, para as blendas de S/P-2 e F/P-2, assim como para a membrana P-2, observa-se que, para teores de água mais elevados, a diferença de permeabilidade entre os componentes tende a diminuir, circunstâncias nas quais a separação foi menos eficiente, conforme indicação dos valores do fator de separação.

4.3.2 Efeito da Temperatura da Alimentação

A Figura 42 apresenta a influência da temperatura da alimentação no fator de separação para as blendas S/P-2 e F/P-2 e para a membrana P-2. A pressão aplicada no permeado foi mantida constante a 666,6 Pa e o teor de água na alimentação foi de 82,2, 91,1 e 87,6 % em base molar, respectivamente, para as formulações S/P-2, F/P-2 e P-2.

FIGURA 42 – EFEITO DO TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO (20, 40 E 60 °C) NO FATOR DE SEPARAÇÃO IDEAL PARA AS BLENDA S/P-2 (—●—) E F/P-2 (—□—) E PARA A MEMBRANA P-2 (—▲—) A 666,6 Pa

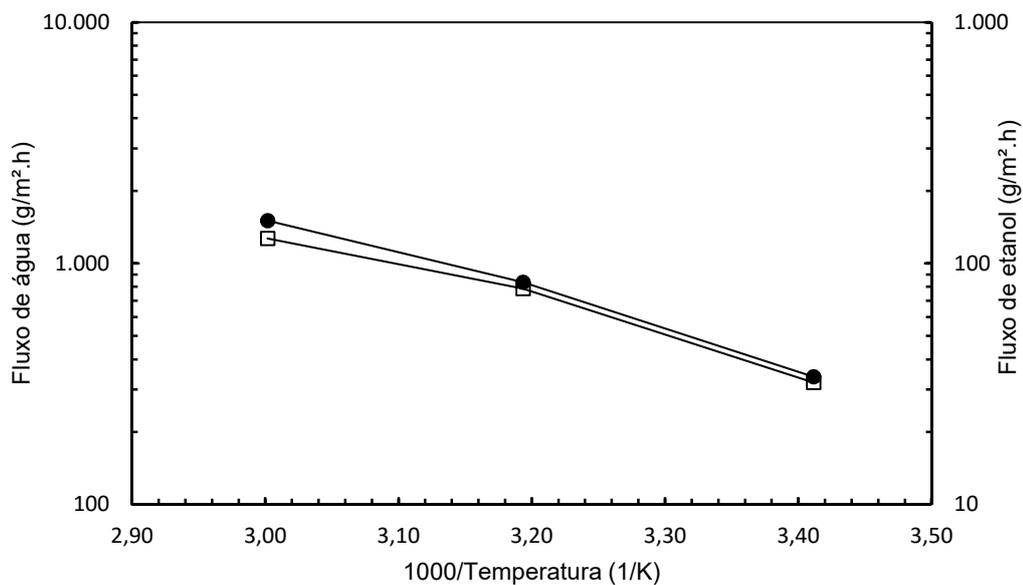


FONTE: o autor (2017)

Nota-se que a influência da temperatura de alimentação na eficiência da separação ocorre de forma distinta comparando-se as blendas de sericina e fibroína com a membrana de PVA puro. Para as blendas, o aumento inicial da temperatura de 20 para 40 °C acarretou em uma diminuição do fator de separação. Na temperatura de 60 °C, no entanto, o fator de separação aumentou significativamente, enquanto que, para a membrana P-2, o fator de separação diminuiu de forma linear com a temperatura, com menor seletividade em comparação as blendas de sericina e fibroína. Tal diferença de comportamento deve ser discutida em conjunto com a análise de fluxo de permeado para a água e etanol, conforme resultados a seguir.

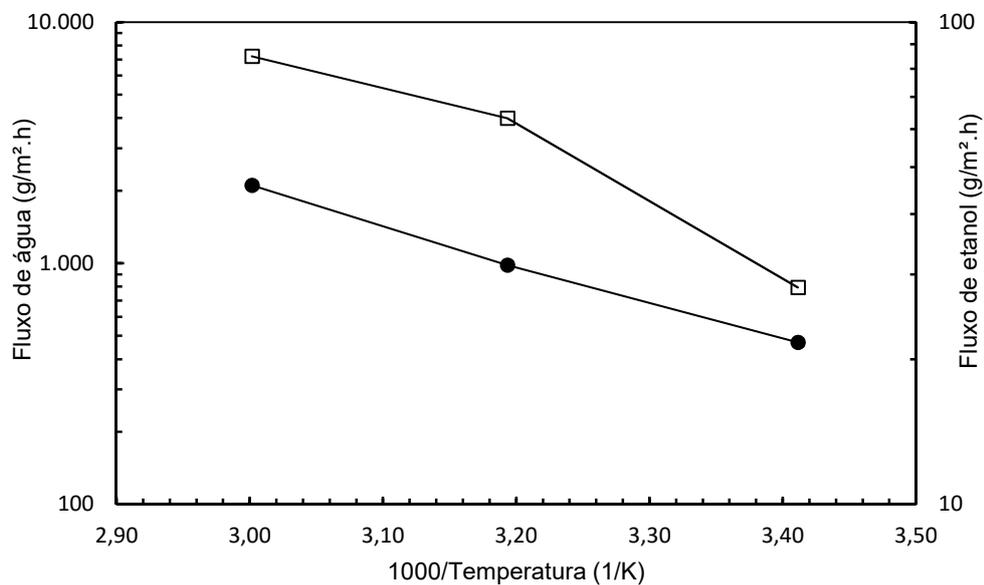
As Figuras 43, 44 e 45 apresentam, respectivamente, os resultados de fluxo de permeado de água e etanol para as blendas S/P-2 e F/P-2, assim como para a membrana P-2. Para uma mesma composição da alimentação, variou-se a temperatura de 20 a 60 °C, mantendo-se o vácuo aplicado constante a 666,6 Pa.

FIGURA 43 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO (20, 40 E 60 °C) NO FLUXO DE PERMEADO DE ÁGUA (—●—) E ETANOL (—□—) PARA A BLENDA S/P-2 A 666,6 Pa E TEOR DE ÁGUA DE 82,2 % MOLAR



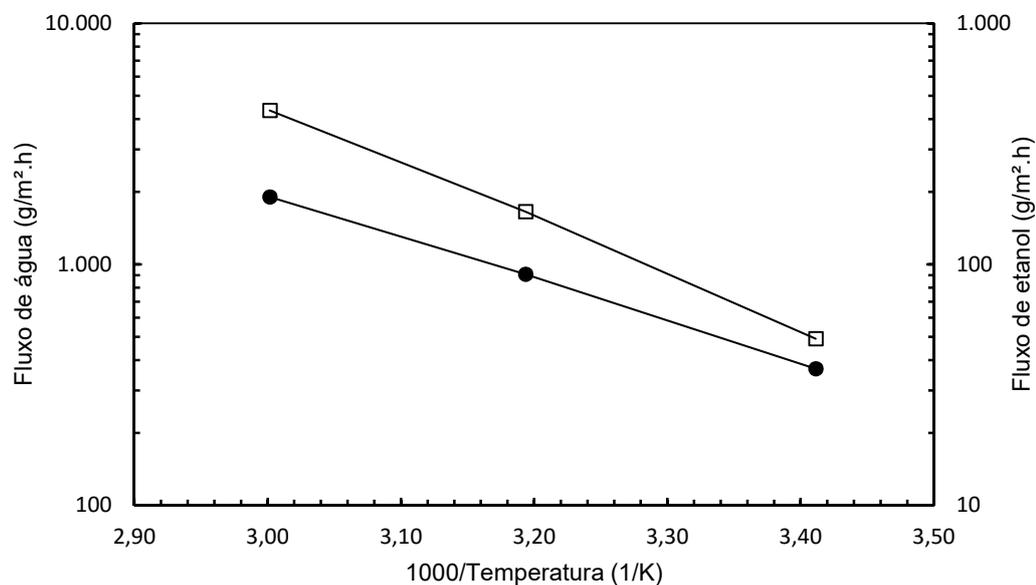
FONTE: o autor (2017)

FIGURA 44 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO (20, 40 E 60 °C) NO FLUXO DE PERMEADO DE ÁGUA (—●—) E ETANOL (—□—) PARA A BLENDA F/P-2 A 666,6 Pa E TEOR DE ÁGUA DE 91,0 % MOLAR



FONTE: o autor (2017)

FIGURA 45 – EFEITO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO (20, 40 E 60 °C) NO FLUXO DE PERMEADO DE ÁGUA (—●—) E ETANOL (—□—) PARA A MEMBRANA P-2 A 666,6 Pa E TEOR DE ÁGUA DE 87,6 % MOLAR



FONTE: o autor (2017)

Diversos estudos de pervaporação já reportaram que o aumento no fluxo de permeado de um componente com a temperatura de alimentação se dá conforme a relação de Arrhenius (GIMENES; LIU; FENG, 2007, SUN; LI; XU, 2013, CHEN; LI; SHAO; ZHONG; YU, 1999). Logo, através das inclinações das retas obtidas, apresentadas nas Figuras 43, 44 e 45 pode-se obter o valor da energia de ativação de permeação para o componente em questão, conforme equação 37. A Tabela 8 apresenta os resultados das energias de ativação de permeação para a água e etanol, nas blendas S/P-2 e F/P-2, assim como para a membrana P-2.

TABELA 8 – ENERGIAS DE ATIVAÇÃO PARA A ÁGUA (E_{aA}) E ETANOL (E_{aE}) NAS BLENDA S/P-2 E F/P-2 E PARA A MEMBRANA P-2 A 666,6 Pa

FORMULAÇÃO	E_{aA} (kJ/mol)	E_{aE} (kJ/mol)
S/P-2	30,3	28,0
F/P-2	30,4	22,6
P-2	33,3	44,3

FONTE: o autor (2017)

A energia de ativação de permeação de um componente representa a influência que a temperatura da alimentação possui sobre o fluxo de permeado deste componente. Logo, pode-se observar que a energia de ativação da água foi mais elevada em comparação com a do etanol para as blendas S/P-2 e F/P-2, o que não indica que a permeação do etanol seja facilitada do ponto de vista energético, mas sugere que o fluxo de permeado da água é mais influenciado pela temperatura da alimentação, em relação ao fluxo de permeado de etanol. Maiores valores de energia de ativação para um componente representam um aumento maior do fluxo de permeado deste componente em relação ao restante da solução, ocasionando uma separação mais eficiente a temperaturas elevadas.

Gimenes et al. (2007) trabalharam com blendas de sericina e PVA e encontraram resultados semelhantes para as energias de ativação e comportamento do fator de separação em função da temperatura. Para a água, a energia de ativação de permeação foi de 40,7 kJ/mol, ao passo que para o etanol foi de 35,2 kJ/mol.

Para a membrana P-2, no entanto, o comportamento observado foi diferente. Os ensaios de pervaporação indicaram que o aumento da temperatura de alimentação não favoreceu a eficiência do processo, visto que o fator de separação foi mais elevado a baixas temperaturas de alimentação. Tal fato encontra-se de acordo com os valores de energia de ativação de permeação, visto que a influência da temperatura no fluxo de permeado de etanol é mais intensa em comparação com o fluxo de permeado da água, logo, o aumento da temperatura deve favorecer a permeação do etanol, diminuindo a eficácia do processo de desidratação.

4.3.3 Efeito da Pressão Aplicada no Permeado

A pressão aplicada no permeado é uma variável de grande importância no processo de pervaporação, conforme indicado pela equação 34 e afeta diretamente a força motriz do processo. As Tabelas 9 e 10 apresentam, respectivamente, um resumo dos resultados encontrados de fator de separação

ideal e fluxo total de permeado, para as blendas S/P-2, F/P-2 e a membrana P-2 variando-se a pressão aplicada no permeado, para uma determinada composição de alimentação. A influência da pressão foi analisada para os mesmos valores de temperatura avaliados na seção 4.3.2.

TABELA 9 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NO PERMEADO NO FATOR DE SEPARAÇÃO IDEAL PARA AS BLENDA S/P-2 E F/P-2 E A MEMBRANA P-2

TEMPERATURA DA ALIMENTAÇÃO (° C)	PRESSÃO NO PERMEADO (Pa)	S/P-2	F/P-2	P-2
20	666,6	6,2	4,5	3,4
	2000	1,3	1,1	5,0
40	666,6	5,5	2,8	2,3
	2000	5,7	3,2	2,2
60	666,6	12,0	6,7	1,8
	2000	5,2	4,2	1,8
Teor de água na alimentação (%molar)		82,2	91,0	87,6

Fonte: o autor (2017)

Com relação à influência da pressão aplicada no lado do permeado, nota-se que, para as blendas de sericina e fibroína analisadas, um vácuo mais intenso é benéfico, visto que, nas temperaturas de 20 e 60 °C houve uma queda significativa do fator de separação ao aumentar a pressão aplicada no permeado de 666,6 para 2000 Pa. Nestes casos, o aumento da pressão influenciou positivamente a permeação do etanol em comparação à da água, ocasionando menor eficiência de separação. Na temperatura de 40 °C, no entanto, a variação da pressão não apresentou influência significativa na eficiência da separação.

A membrana de PVA, no entanto, apresentou um comportamento diferente, sendo que, em todas as temperaturas analisadas, a variação da pressão aplicada no permeado não influenciou o fator de separação analisado.

Apesar de a pressão no permeado atuar diretamente no termo referente à diferença de potencial químico do componente, tem-se que, nas situações avaliadas, não houve variação significativa no fluxo total de permeado, conforme Tabela 10. Isto se deve, provavelmente à pequena diferença entre as duas

pressões empregadas, já que é usual na literatura o emprego de um intervalo mais abrangente de pressão no permeado, com valores máximos de 2000 Pa chegando até a um vácuo intenso, com aproximadamente 30 Pa de pressão no permeado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). No entanto, com base nos resultados obtidos, recomenda-se a aplicação da pressão de 666,6 Pa devido ao maior fator de separação observado.

TABELA 10 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NO PERMEADO NO FLUXO TOTAL DE PERMEADO (g/m².h) PARA AS BLENAS S/P-2 E F/P-2 E A MEMBRANA P-2

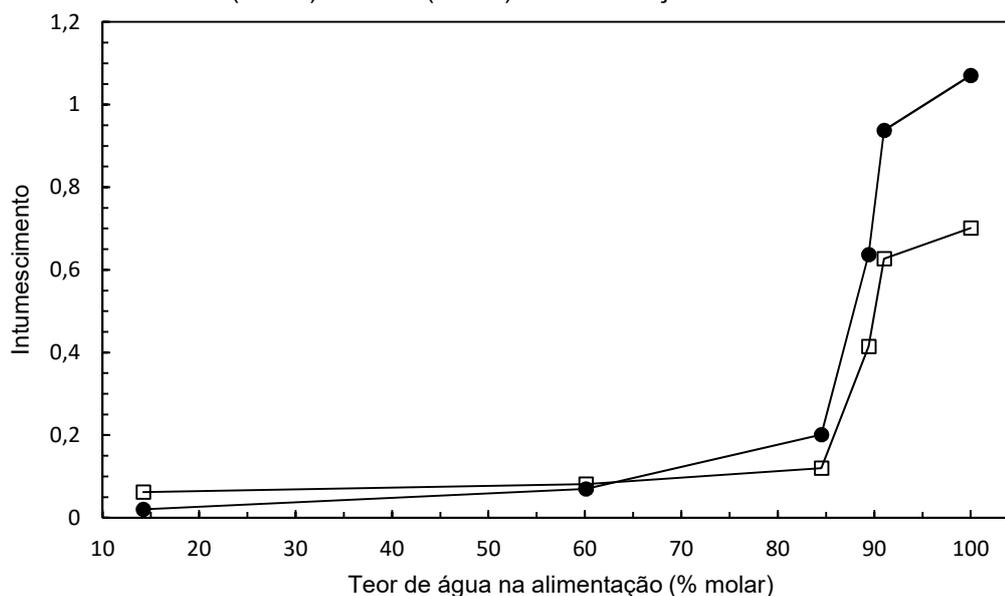
TEMPERATURA DA ALIMENTAÇÃO (° C)	PRESSÃO NO PERMEADO (Pa)	S/P-2	F/P-2	P-2
20	666,6	371,4	497,4	417,8
	2000	238,7	447,6	397,9
40	666,6	915,1	1074,3	1074,3
	2000	769,3	1100,8	1008,0
60	666,6	1631,3	2188,4	2334,1
	2000	1618,0	2175,1	2626,1
Teor de água na alimentação (%molar)		82,2	91,0	87,6

FONTE: o autor (2017)

4.4 GRAU E CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO

O fenômeno de intumescimento é de grande importância no entendimento do processo de separação por pervaporação. O intumescimento da membrana corresponde ao inchaço devido ao preenchimento dos espaços intersticiais pela solução de alimentação, em condições de equilíbrio. Logo, espera-se que a composição da alimentação seja de grande influência no intumescimento da membrana. A Figura 46 apresenta os resultados de grau de intumescimento para as blendas S/P-2 e F/P-2, utilizadas nos ensaios de pervaporação.

FIGURA 46 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO NO GRAU DE INTUMESCIMENTO PARA AS BLENDA S/P-2 (—●—) E F/P-2 (—□—) EM CONDIÇÕES AMBIENTE



FONTE: o autor (2017)

Através da Figura 46, nota-se claramente uma tendência de hidrofiliabilidade de ambas as blendas, S/P-2 e F/P-2, visto que, para maiores teores de água, o intumescimento foi substancialmente maior. Percebe-se, ainda, que a blenda S/P-2 possui maior afinidade com a água do que a blenda F/P-2, devido ao maior grau de intumescimento observado a partir de teores de água na alimentação superiores a 60 % molar. Tal fato está de acordo com a revisão apresentada na seção 2.1.1 referente à diferença na composição de aminoácidos das proteínas, sendo que a sericina possui em sua estrutura maior teor de resíduos polares em comparação com a fibroína.

Para maiores teores de etanol, por sua vez, o grau de intumescimento foi próximo de zero. É amplamente reportado na literatura a influência do etanol em altas concentrações na estrutura da proteína. Nessas condições, mudanças na conformação na estrutura são observadas. Em especial para a fibroína, foi observado uma mudança de um estado amorfo para um estado mais ordenado e cristalino, justificando o baixo grau de intumescimento nessas condições, pois uma estrutura mais rígida e com menos espaços intersticiais tende a apresentar menor intumescimento (CHEN; SHAO; MARINKOVIC; MILLER; ZHOU; CHANCE, 2001).

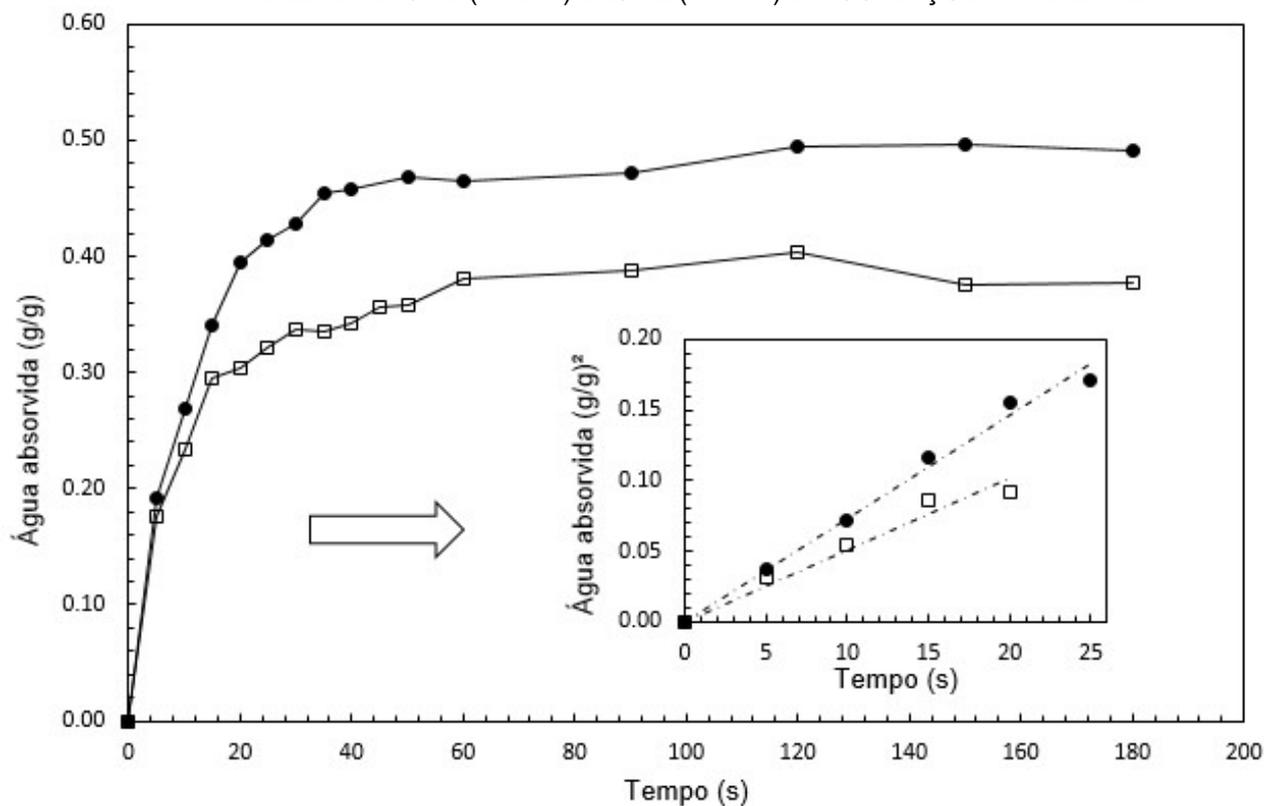
A Figura 47 apresenta os resultados para a cinética de intumescimento, que correspondem à massa de água absorvida em função do tempo. Os ensaios foram conduzidos para as blendas utilizadas nos ensaios de pervaporação, S/P-2 e F/P-2. Como descrito em seções anteriores, a partir da cinética de sorção em uma solução pura, pode-se obter o coeficiente de difusividade deste componente na membrana, conforme equação 42. Novamente, a cinética de intumescimento foi realizada apenas para a água devido às mudanças conformacionais e estruturais observadas nos filmes quando imersos em etanol.

De acordo com a Figura 47, verifica-se que a massa de água absorvida aumenta de forma rápida com o tempo e, após, aproximadamente 2 minutos, o equilíbrio é atingido. O perfil cinético de intumescimento para as blendas S/P-2 e F/P-2 são similares, porém, após o equilíbrio, a massa de água absorvida para a blenda S/P-2 é significativamente maior em comparação com a blenda a partir da fibroína. Isto confirma a avaliação de que a blenda S/P-2 possui maior afinidade com a água.

Nota-se, ainda, que o aumento inicial da água absorvida segue uma relação linear com o tempo de imersão. A partir deste comportamento linear, pode-se estimar a difusividade da água na membrana, através da inclinação da reta aproximada pela representação matemática da equação 42. As difusividades da água nas blendas S/P-2 e F/P-2 foram estimadas em $7,05 \cdot 10^{-13}$ e $5,53 \cdot 10^{-13}$ m²/s, respectivamente, valores similares para solventes em membranas hidrofóbicas de PDMS (SUN; LI; XU, 2013, LUE; WANG; WANG; CHEN; DU; WU, 2008).

Uma maior difusividade para a blenda S/P-2 é um indício importante de que, para a etapa de difusão, esta blenda tende a ser mais eficiente. Deve-se, no entanto, lembrar que a etapa de sorção também exerce significativa contribuição para a permeabilidade global de um componente, logo, é necessário analisar tal etapa separadamente.

FIGURA 47 – CINÉTICA DE INTUMESCIMENTO EM ÁGUA PARA AS BLENDA S F/P-2 (—□—) E S/P-2 (—●—) EM CONDIÇÕES AMBIENTE



FONTE: o autor (2017)

4.5 SORÇÃO SELETIVA

Diferentemente dos ensaios de grau e cinética de intumescimento, os experimentos de sorção seletiva são conduzidos com o objetivo de avaliar não apenas a absorção de líquido pela membrana nos espaços intersticiais, mas também a composição do líquido absorvido. Dessa forma, avalia-se a contribuição da primeira etapa de separação, a sorção seletiva, na separação global. Os ensaios de sorção seletiva foram conduzidos para as formulações S/P-2 e F/P-2, à temperatura ambiente e para diversas composições diferentes, sendo que os resultados obtidos estão agrupados na Tabela 11.

TABELA 11 - RESULTADOS DE SORÇÃO SELETIVA PARA AS BLENDA S/P-2 E F/P-2 À TEMPERATURA AMBIENTE, VARIANDO-SE A COMPOSIÇÃO DE ALIMENTAÇÃO

TEOR DE ÁGUA NA ALIMENTAÇÃO (%MOLAR)	ÁGUA ABS. (g/g)		ETANOL ABS. (g/g)		SELETIVIDADE DE SORÇÃO	
	S/P-2	F/P-2	S/P-2	F/P-2	S/P-2	F/P-2
58,4	0,238	0,172	0,161	0,041	2,5	5,5
68,2	0,365	0,183	0,077	0,032	5,3	4,9
84,5	0,500	0,259	0,074	0,038	2,9	2,3
89,4	0,402	0,192	0,017	0,022	6,7	1,9

FONTE: o autor (2017)

Os resultados de sorção seletiva indicam novamente a maior afinidade das blendas de sericina e fibroína com a água, em especial na etapa inicial de sorção, visto que a quantidade de água absorvida nas blendas foi sempre superior à do etanol. Para as blendas de fibroína, os resultados de sorção seletiva foram similares aos de cinética e grau de intumescimento, percebendo-se que, em geral, a seletividade da blenda em relação à sorção tende a diminuir com o teor de água da solução de alimentação. Para as blendas de sericina, no entanto, tal fato não foi evidenciado, sendo que a composição da solução apresentou uma influência aparentemente aleatória na seletividade de sorção.

Comparando-se as formulações S/P-2 e F/P-2, percebe-se que, com exceção ao teor de água na alimentação correspondente a 58 mol%, a seletividade de sorção para a blenda de sericina foi superior em relação à de fibroína, evidenciado sua maior afinidade com a água, resultados que foram observados também para os experimentos de cinética e grau de intumescimento.

Por fim, nota-se que a etapa de sorção seletiva observada nas blendas influencia de forma considerável a separação global, devido aos valores do fator de seletividade de sorção observados. Isto está de acordo com a expectativa, visto que o modelo de sorção-difusão prevê que a separação global no processo de pervaporação é devido às etapas de sorção seletiva e difusão preferencial.

4.6 AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DA CACHAÇA POR PERVAPORAÇÃO

Como estudo exploratório preliminar, avaliou-se o emprego das membranas constituídas pela blenda de sericina e PVA (S/P-2) no processamento da cachaça bruta. Haja vista que as membranas desenvolvidas neste trabalho apresentaram afinidade preferencial pela água, busca-se neste estudo inicial avaliar se o processamento da cachaça bruta (não destilada) por pervaporação possibilitaria a remoção preferencial de água, com o intuito de concentrar a cachaça preservando o aroma natural e produzido pelo processo fermentativo (que usualmente é degradado pelo processo de edestilação clássica), assim como a prevenção da formação de compostos carcinogênicos como o carabamato. Como proposta de investigação foram avaliados dois processos:

a) PROCESSO I: processamento direto da cachaça bruta na unidade de pervaporação; seguindo procedimento descrito na seção 3.7

b) PROCESSO II: cachaça bruta é pré-processada, mediante decantação e microfiltração, e o produto clarificado (cachaça clarificada) é submetido à pervaporação.

As seções a seguir apresetam os resultados obtidos segundo as duas propostas de processo avaliadas.

4.6.1 PROCESSO I

Este processo iniciou-se com a pervaporação diretamente da cachaça bruta, visando a remoção da água, concentrando o etanol e demais compostos presentes. A Tabela 12 apresenta os resultados de composição da alimentação e permeado, assim como o fluxo de permeado para os ensaios de pervaporação de acordo com o PROCESSO I.

TABELA 12 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA A PERVAPORAÇÃO A PARTIR DA CACHAÇA BRUTA. COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO E PERMEADO, FLUXO DE PERMEADO E PERMEABILIDADE NA PRESSÃO DE 666.6 Pa, VARIANDO A TEMPERATURA DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO

TEMPERATURA (°C)	TEOR DE ÁGUA (%MOLAR)		FLUXO DE PERMEADO (g/m ² .h)		PERMEABILIDADE (10 ⁻⁸ mol/m.s)		FATOR DE SEPARAÇÃO
	ALIM.	PERMEADO	ETANOL	ÁGUA	ETANOL	ÁGUA	
20	97,8	97,8	44,7	761,7	130,9	131,7	1,0
60		98,0	89,1	1714,7	707,8	1072,1	1,5

FONTE: o autor (2017)

Com relação à composição da cachaça bruta, houve a confirmação de que sua composição é essencialmente de água, sendo obtida uma fração molar de 97,8% molar. Para fins de avaliação do processo de pervaporação para concentração da cachaça bruta, assume-se que esta seja constituída predominantemente por etanol e água, considerando que os demais compostos presentes na fração não alcoólica (essencialmente os aromas) não estão presentes em quantidades apreciáveis. Dessa forma, foram estimados o fluxo de permeado e as permeabilidades apenas para a água e etanol.

Percebe-se, inicialmente, que a concentração da cachaça bruta não foi realizada nas condições experimentais aplicadas, visto que a composição do permeado foi essencialmente a mesma da alimentação, correspondendo a um fator de separação próximo a 1. Tal fato é devido, em parte, ao elevado teor de água na alimentação que, conforme ensaios de desidratação do etanol, promove um grande intumescimento da membrana, facilitando a passagem dos demais componentes, mesmo possuindo menor afinidade com a blenda. Ainda, tem-se que os sólidos suspensos podem interferir na eficiência do processo, possivelmente devido à formação de torta na interface da blenda com a alimentação.

As observações feitas nos ensaios de desidratação de etanol em relação ao fluxo de permeado podem ser realizadas também neste ensaio de purificação de cachaça. O fluxo de permeado de água é substancialmente mais elevado que o do etanol, e ambos tendem a aumentar com a temperatura. Os valores de

permeabilidade do etanol e da água contribuem para a conclusão de que a separação é ineficiente.

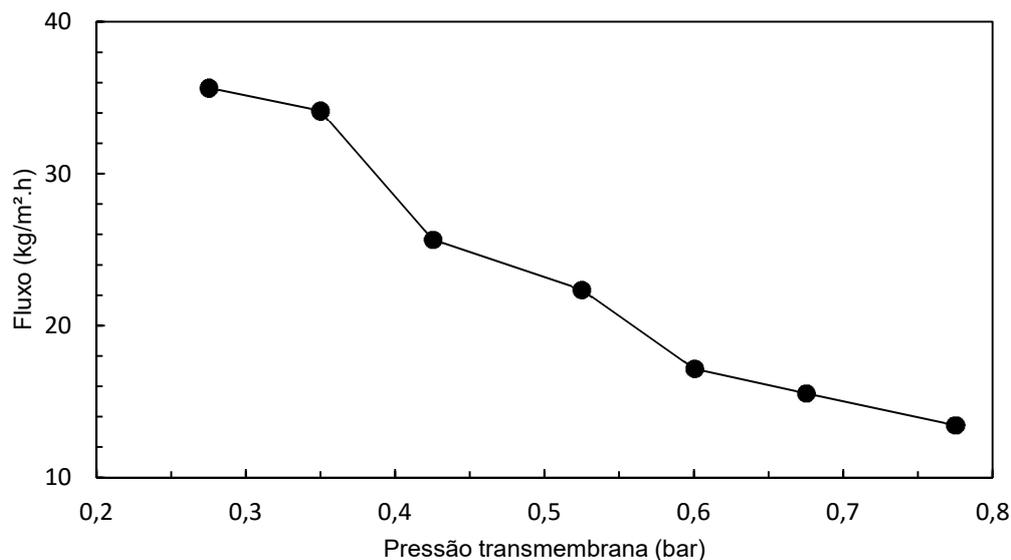
No entanto, apesar de a concentração do etanol não ter ocorrido apreciavelmente, deve-se analisar também o perfil aromático das amostras, pois tais compostos voláteis devem interagir de forma distinta com a blenda. Logo, tais compostos devem ser analisados separadamente, cujos resultados são apresentados na seção 4.6.2.

4.6.2 PROCESSO II

O PROCESSO II proposto para a purificação da cachaça iniciou-se com a clarificação da cachaça bruta por meio de microfiltração. A fim de facilitar o processo de clarificação, realizou-se primeiramente um processo de decantação, já removendo uma parcela inicial de sólidos suspensos.

Inicialmente foi avaliado o efeito da pressão transmembrana no fluxo de permeado da etapa de microfiltração, a fim de estabelecer a melhor pressão de operação. Conforme ilustra a Figura 48, verifica-se que o menor valor de pressão aplicada (0,275 bar) resultou nos maiores valores de fluxo de permeado ($35,7 \pm 1,8$ kg / m² h). A queda contínua do fluxo de permeado, com o aumento da pressão transmembrana aplicada, pode ser atribuído ao efeito da grande quantidade de sólidos e impurezas na amostra, ocasionando uma maior restrição a permeação (formação de torta filtrante, efeitos de *fouling* interno) (SILVA; SCHEER, 2011).

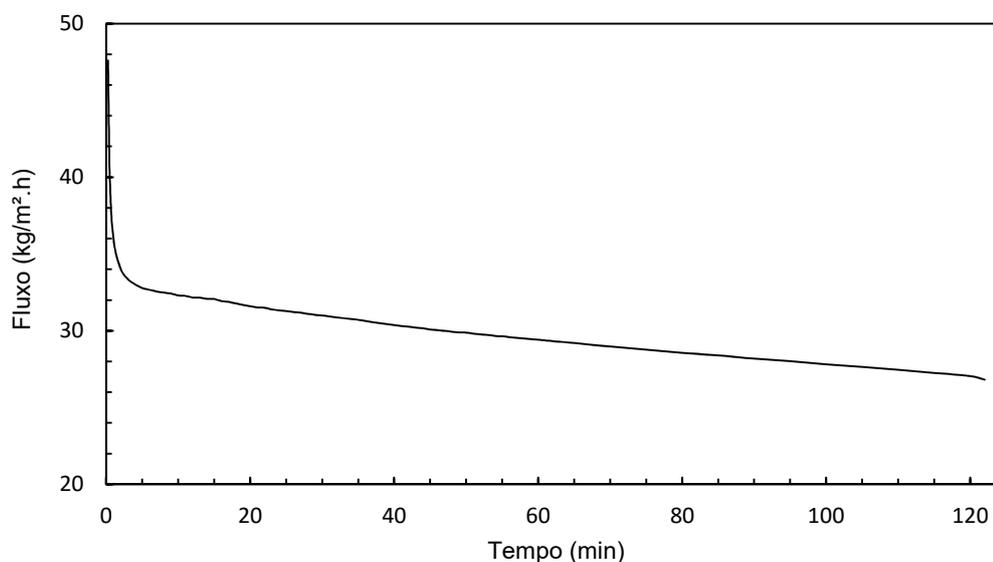
FIGURA 48 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO TRANSMEMBRANA NO FLUXO DE PERMEADO NA CLARIFICAÇÃO DA CACHAÇA BRUTA EM TEMPERATURA AMBIENTE



FONTE: o autor (2017)

A Figura 49 mostra os resultados obtidos para o fluxo de permeado em função do tempo de clarificação em processo de batelada. Com base neste resultado, percebe-se que o fluxo de permeado diminuiu rapidamente nos primeiros minutos de operação. Tal observação é característica de intenso fenômeno de polarização por concentração, no qual a concentração do soluto aumenta significativamente na superfície da membrana, caracterizando a formação de torta, reduzindo o fluxo de permeado. O fluxo de clarificado tende a continuar diminuindo ao longo do tempo de operação, de forma mais branda, devido à formação de outros mecanismos resistivos em especial o entupimento dos poros da membrana, fenômeno conhecido como *fouling* (SILVA; HAMERSKI; SCHEER, 2012).

FIGURA 49 – ENSAIO EM BATELADA DE CLARIFICAÇÃO DA CACHAÇA BRUTA EM TEMPERATURA AMBIENTE E 0,275 BAR. VARIAÇÃO DO FLUXO DE PERMEADO COM O TEMPO DE CLARIFICAÇÃO



FONTE: o autor (2017)

A fim de averiguar a eficiência do processo de microfiltração na remoção de sólidos suspensos, realizou-se uma análise de turbidez visando comparar as amostras de cachaça bruta, clarificada e concentrada. Tais resultados são apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 – RESULTADOS DE TURBIDEZ (NTU) PARA AS AMOSTRAS DE CACHAÇA DECANTADA, CLARIFICADA E CONCENTRADA

CACHAÇA BRUTA	CACHAÇA DECANTADA	CACHAÇA CLARIFICADA	CACHAÇA CONCENTRADA
4370	2170	0	6060

FONTE: o autor (2017)

Os valores de turbidez das amostras corroboram as observações realizadas nos ensaios de clarificação, visto que valores bastante elevados de turbidez indicam grande quantidade de sólidos suspensos na solução, favorecendo a polarização por concentração e formação de torta, o que ocorreu mesmo após a decantação da cachaça bruta. De acordo com a equação 48, pode-se calcular o valor do CR para o processo de clarificação da cachaça bruta. Como o clarificado apresentou turbidez nula, tem-se que o valor de CR obtido é

1, indicando a remoção plena dos sólidos suspensos presentes na cachaça bruta.

Resultados similares foram encontrados por Umebara (2010), que conduziu um estudo da microfiltração de caldo de cana com membranas cerâmicas, realizando experimentos em diversas condições a fim de se otimizar o processo de clarificação do caldo, através da caracterização do permeado e retentado. Como resultado, foi observado grande variação no teor de sólidos suspensos na amostra bruta e clarificada, mediante medição de turbidez, assim como da coloração da amostra. Tais variações foram devidas, em especial, à remoção de sujidades e impurezas, não alterando significativamente os nutrientes do caldo.

A cachaça clarificada foi submetida ao processo de pervaporação. A Tabela 14 apresenta os resultados de composição de água da alimentação e permeado, assim como o fluxo de permeado para os ensaios de pervaporação de acordo com o PROCESSO II.

TABELA 14 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA A PERVAPORAÇÃO A PARTIR DA CACHAÇA CLARIFICADA. COMPOSIÇÃO DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO E PERMEADO, FLUXO DE PERMEADO E PERMEABILIDADE NA PRESSÃO DE 666.6 Pa, VARIANDO A TEMPERATURA DA SOLUÇÃO DE ALIMENTAÇÃO

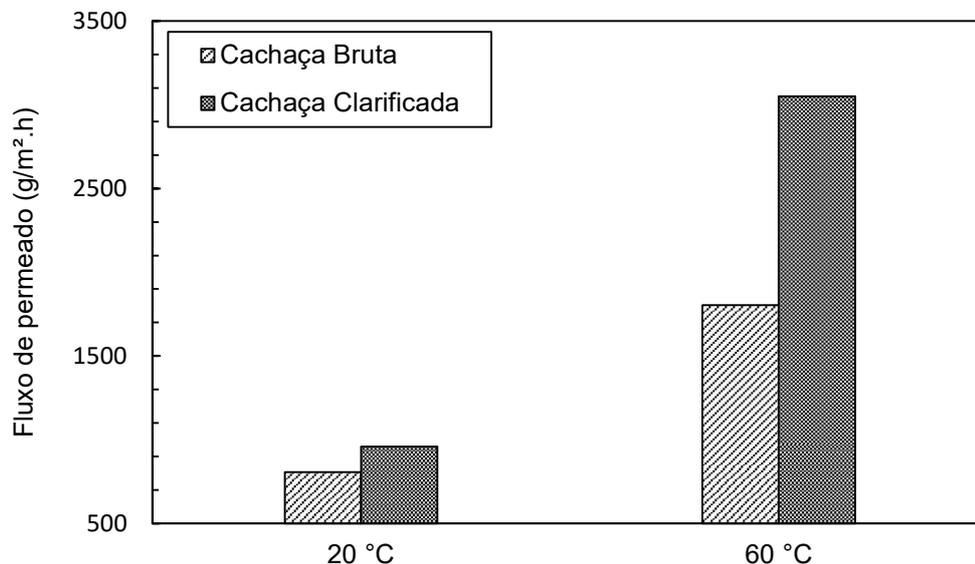
TEMPERATURA (°C)	TEOR DE ÁGUA (%MOLAR)		FLUXO DE PERMEADO (g/m ² .h)		PERMEABILIDADE (10 ⁻⁸ mol/m.s)		FATOR DE SEPARAÇÃO
	ALIM.	PERMEADO	ETANOL	ÁGUA	ETANOL	ÁGUA	
20	97,5	99,3	16,5	941,8	42,5	163,4	3,9
60		98,5	112,6	2937,9	294,9	509,4	1,7

FONTE: o autor (2017)

Com relação ao fluxo de permeado total, percebe-se um aumento considerável nos valores observados ao se comparar com o PROCESSO I, sendo que a cachaça clarificada forneceu um fluxo de permeado mais elevado. De acordo com a Figura 50, percebe-se que tal aumento chegou a 70%, para a temperatura de 60 °C, permitindo concluir que a presença de sólidos suspensos

prejudica o processo de pervaporação, fornecendo um menor fluxo de permeado.

FIGURA 50 – FLUXO TOTAL DE PERMEADO NOS ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO PARA A CACHAÇA BRUTA (PROCESSO I) E CACHAÇA CLARIFICADA (PROCESSO II) NAS TEMPERATURAS DE 20 E 60 °C, A 666,6 Pa

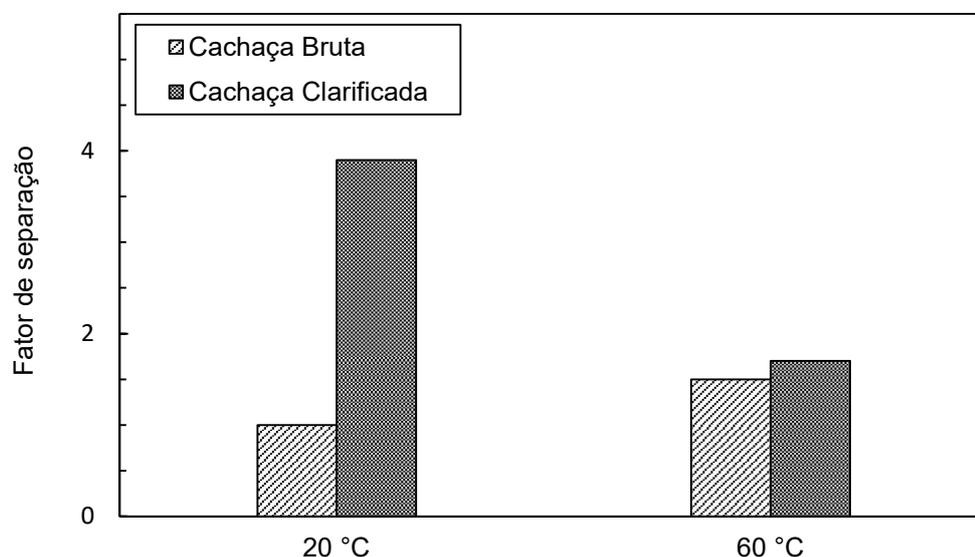


FONTE: o autor (2017)

Através de análise da Figura 51, percebe-se que a presença de sólidos suspensos na solução prejudica também a eficiência da separação. Ao se trabalhar com temperatura de alimentação de 20 °C, foram obtidos fatores de separação de 1,0 e 3,9 para a cachaça bruta e clarificada, respectivamente. Tais resultados indicam que a etapa de clarificação da cachaça bruta por microfiltração influenciou de forma positiva a remoção de água através do processo de pervaporação. Quando a temperatura da alimentação foi de 60 °C, a etapa prévia de clarificação apresentou menor influência na eficiência da pervaporação, indicando que nesta temperatura a concentração da cachaça não ocorreu de forma satisfatória.

Por fim, após análise dos resultados de fluxo de permeado e fator de separação, conclui-se que a etapa prévia de clarificação por microfiltração é necessária, permitindo a viabilidade do processo. Recomenda-se, portanto, a concentração da cachaça clarificada na temperatura de 20 °C, condição que apresentou maior eficiência de separação e fluxo de permeado satisfatório.

FIGURA 51 – FATOR DE SEPARAÇÃO IDEAL NOS ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO PARA A CACHAÇA BRUTA (PROCESSO I) E CACHAÇA CLARIFICADA (PROCESSO II) NAS TEMPERATURAS DE 20 E 60 °C, A 666,6 Pa



FONTE: o autor (2017)

Com relação ao perfil aromático, a Tabela 15 mostra os resultados relativos à cachaça bruta, clarificada e à amostra comercial, a fim de se avaliar a influência da etapa prévia de microfiltração no perfil aromático da amostra.

TABELA 15 – PERFIL AROMÁTICO DAS AMOSTRAS DE CACHAÇA BRUTA, COMERCIAL E CLARIFICADA. DADOS EM BASE MÁSSICA

COMPONENTE	TEMPO DE RETENÇÃO (MIN)	CACHAÇA BRUTA		CACHAÇA COMERCIAL		CACHAÇA CLARIFICADA	
		ÁREA	FRAÇÃO (%)	ÁREA	FRAÇÃO (%)	ÁREA	FRAÇÃO (%)
Água (% mássica)	-	-	94,46	-	58,91	-	93,92
Voláteis (% mássica)	-	1058593	5,54	3490565	41,09	739385	6,08
Etanol	1,975	688893	3,60	3322421	39,11	517820	4,26
Acetaldeído	1,87	0	0	0	0	0	0
Propanol	2,17	0	0	1957	0,02	0	0
Acetato de etila	2,52	0	0	0	0	0	0
Isobutanol	2,66	1024	0,01	3282	0,04	0	0
1-butanol	3,09	0	0	0	0	0	0
3-metil-1-butanol	4,37	52185	0,27	29170	0,34	58126	0,48
Acetato de isoamila	7,59	0	0	0	0	0	0
Voláteis não identificados	-	316491	1,66	133735	1,57	163439	1,34

FONTE: o autor (2017)

Como estudo preliminar da avaliação do perfil aromático das amostras de cachaça, optou-se inicialmente pela estimativa de sua fração relativa, mediante normalização das áreas dos picos individuais em relação à total. Diversos picos foram identificados, os quais não correspondiam a nenhum dos padrões analisados separadamente, sendo que tais compostos foram agrupados no termo geral “voláteis não identificados”. A fração denominada “voláteis” foi estimada mediante análise de Karl-Fischer, que agrupa os compostos a serem avaliados nas análises de cromatografia gasosa. Constatou-se, primeiramente, que dos padrões analisados quantificou-se na cachaça bruta apenas o isobutanol e o 3-metil-1-butanol, que correspondem, respectivamente, às frações de 0,01 e 0,27%. A fração de compostos não identificados foi de 1,66%.

Com relação às amostras de cachaça bruta e comercial, percebe-se extensa degradação dos compostos aromáticos presentes na amostra bruta. Antes da destilação, aproximadamente 40% dos voláteis quantificados correspondem a compostos de natureza aromática, sendo o restante referente ao etanol. Para a cachaça comercial, no entanto, o etanol corresponde a aproximadamente 95% dos voláteis quantificados, confirmando que a maioria dos compostos aromáticos presentes na amostra de cachaça bruta de fato sofreu degradação térmica no processamento de destilação.

A amostra de cachaça comercial apresentou perfil aromático similar, sendo que o propanol também foi quantificado. A fração relativa ao etanol está de acordo com a estimativa realizada através do procedimento de Karl-Fischer, sendo que a sua fração relativa foi menor para as amostras de cachaça bruta e clarificada, ao passo que a amostra de cachaça comercial apresentou fração mais elevada.

Ainda, percebe-se que o processo de clarificação afetou a composição de aromas da amostra. A fração total de voláteis não identificados sofreu redução, indicando que outros compostos aromáticos podem ter sido removidos no processo. O 3-metil-1-butanol, por sua vez, teve sua fração aumentada para 0,48%.

O perfil aromático das amostras de permeado dos ensaios de pervaporação a partir da cachaça bruta são expostos na Tabela 16. Para ambas

as temperaturas de operação foi possível identificar apenas os compostos 3-metil-1-butanol e acetato de isoamila, sendo que este último não foi quantificado na alimentação. Logo, pode-se concluir que a pervaporação atuou para concentrar esses componentes. Com relação aos voláteis não identificados, no entanto, a influência da temperatura foi mais acentuada, de forma que a temperaturas mais elevadas, uma maior quantidade de voláteis é removida da alimentação em relação à fração total de voláteis, fato justificado devido à menor quantidade de etanol presente. A fração de etanol corroborou os resultados de fator de separação apresentados anteriormente, isto é, a 60 °C a concentração do etanol foi mais eficiente, fato ilustrado pela menor fração obtida no permeado.

TABELA 16 - PERFIL AROMÁTICO DAS AMOSTRAS DE PERMEADO PROVENIENTES DOS ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO A PARTIR DA CACHAÇA BRUTA (PROCESSO I), NAS TEMPERATURAS DE 20 E 60 °C. DADOS EM BASE MÁSSICA

COMPONENTE	TEMPO DE RETENÇÃO (MIN)	PERMEADO – CACHAÇA BRUTA (20°C)		PERMEADO – CACHAÇA BRUTA (60°C)	
		ÁREA	FRAÇÃO (%)	ÁREA	FRAÇÃO (%)
Água (% mássica)	-	-	94,46	-	95,06
Voláteis (% mássica)	-	503152	5,54	778024	4,94
Etanol	1,975	345587	3,80	363968	2,31
Acetaldeído	1,87	0	0	0	0
Propanol	2,17	0	0	0	0
Acetato de etila	2,52	0	0	0	0
Isobutanol	2,66	0	0	0	0
1-butanol	3,09	0	0	0	0
3-metil-1-butanol	4,37	32266	0,36	19598	0,12
Acetato de isoamila	7,59	2684	0,03	1554	0,01
Voláteis não identificados	-	122615	1,35	392904	2,50

FONTE: o autor (2017)

A Tabela 17 ilustra os resultados para o perfil de compostos aromáticos para as amostras de permeado obtidas nos ensaios de pervaporação a partir da cachaça clarificada, de acordo com o PROCESSO II. Novamente, para a temperatura de alimentação de 60 °C, a fração de voláteis no permeado foi mais elevada. Foram identificados acetato de etila, isobutanol, 3-metil-1-butanol e acetato de isoamila. Os compostos não identificados corresponderam a 2,35%, valor mais elevado em comparação com a temperatura de 20 °C, cuja fração de

aromas não identificados foi de 0,74%. Logo, tem-se que na temperatura de 60 °C, maior quantidade de aromas foi permeada e, conseqüentemente, removida da alimentação. Nesta temperatura, apenas o 3-metil-1-butanol foi identificado, numa fração menor em relação à pervaporação com a cachaça bruta. A fração de etanol ocorreu conforme estimativa pelo método de Karl-Fischer, sendo sua fração no permeado menor a temperaturas baixas.

Por fim, entende-se que a pervaporação a 20 °C a partir da cachaça clarificada foi a condição que apresentou os melhores resultados, tanto para a concentração do etanol como a preservação dos aromas presentes. Tal conclusão é possível mediante análise do fator de separação e das frações dos compostos voláteis quantificados.

TABELA 17 - PERFIL AROMÁTICO DAS AMOSTRAS DE PERMEADO PROVENIENTE DOS ENSAIOS DE PERVAPORAÇÃO A PARTIR DA CACHAÇA CLARIFICADA (PROCESSO II), NAS TEMPERATURAS DE 20 E 60 °C. DADOS EM BASE MÁSSICA.

COMPONENTE	TEMPO DE RETENÇÃO (MIN)	PERMEADO – CACHAÇA CLARIFICADA (20°C)		PERMEADO – CACHAÇA CLARIFICADA (60°C)	
		ÁREA	FRAÇÃO (%)	ÁREA	FRAÇÃO (%)
Água (% mássica)	-	-	98,28	-	96,31315
Voláteis (% mássica)	-	514222	1,72	698334	3,686852
Etanol	1,975	277005	0,93	167204	0,88
Acetaldeído	1,87	0	0	0	0
Propanol	2,17	0	0	0	0
Acetato de etila	2,52	0	0	71518	0,38
Isobutanol	2,66	0	0	2213	0,01
1-butanol	3,09	0	0	0	0
3-metil-1-butanol	4,37	14302	0,05	5968	0,03
Acetato de isoamila	7,59	0	0	5648	0,03
Aromas não identificados	-	222915	0,74	445783	2,35

FONTE: o autor (2017)

Como observação final, percebe-se que a concentração da cachaça através da pervaporação com a blenda S/P-2 apresenta potencial tecnológico, tendo em vista a separação seletiva de água da cachaça, preservando parte dos compostos aromáticos presentes. Faz-se necessário maiores investigações para a melhoria do processo, notadamente no aumento do fator de separação, que pode ser obtido mediante a inclusão de etapas prévias a pervaporação.

Recomenda-se, ainda, a utilização de cromatógrafo gasoso com espectroscopia de massas, a fim de identificar os demais compostos presentes nas amostras, descrevendo de forma mais precisa o comportamento individual dos mesmos no processo.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, membranas assimétricas suportadas foram produzidas a partir das proteínas sericina e fibroína, extraídas do casulo do bicho-da-seda *Bombyx mori*. Os filmes consistiram em blendas destas proteínas com o álcool polivinílico (PVA) e dimetilureia (DMU) denominados, respectivamente, copolímero e agente reticulante. As blendas produzidas pelo método espalhamento foram aplicadas com sucesso em ensaios de desidratação do etanol por pervaporação.

As blendas se mostraram homogêneas e sem defeitos visuais perceptíveis.

As membranas de proteína pura eram inadequadas para a pervaporação, por apresentarem morfologia irregulares. O PVA, portanto, foi necessário para atingir uma morfologia adequada.

As blendas produzidas apresentaram resistência à tensão e alongação na ruptura adequadas, decorrentes da presença do suporte.

Na desidratação do etanol por pervaporação, confirmou-se a hidrofiliabilidade das blendas de sericina e fibroína, visto que, em todos os casos, a permeação seletiva para a água foi observada. Quando o teor de água na alimentação é de 14,3 % molar, um fator de separação ideal de 23,7 foi observado para as blendas de sericina e fibroína. Para uma solução de alimentação contendo 98,7 % molar de água, as blendas de sericina e fibroína apresentaram, respectivamente, fatores de separação de 1,5 e 3,0.

Foi observado o efeito *trade-off* durante a desidratação do etanol por pervaporação, sendo que as soluções com altos teores de água apresentaram valores elevados de fluxo, entretanto valores reduzidos de fator de separação.

A temperatura afeta o fluxo de permeado, sendo tal variação representada satisfatoriamente pela equação de Arrhenius. Verifica-se que o fluxo de permeado de água sofre maior influência da temperatura, em comparação com o do etanol.

Ensaio de sorção preferencial e intumescimento confirmaram a hidrofiliabilidade das blendas de fibroína e sericina, a quais apresentaram maior grau

de intumescimento para soluções com maior teor de água. A sorção preferencial das blendas indicou que a etapa de sorção é de grande contribuição para a permeação global do processo.

Conforme proposta preliminar de emprego da pervaporação no processamento da cachaça artesanal, foi possível concentrar a cachaça removendo água no permeado. Faz-se necessário, no entanto, uma etapa preliminar de microfiltração para a retirada de sólidos suspensos.

A partir do PROCESSO II, obteve-se como resultado da pervaporação um fator de separação de água de 3,9 e fluxo de permeado de 958,2 g / m² h, contendo 99,3 %molar de água.

Os compostos aromáticos presentes na alimentação foram preservados, especialmente ao se trabalhar na temperatura de 20 °C a partir da cachaça clarificada, condição que apresentou separação mais eficiente, tanto pela remoção de água como preservação dos aromas.

Assim, observou-se a viabilidade da concentração da cachaça bruta por meio de microfiltração seguida de pervaporação, ambos os processos realizados a baixas temperaturas, preservando os aromas presentes, conforme testes de cromatografia gasosa.

REFERÊNCIAS

- ASTM. Tensile properties of thin plastic sheeting. **Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, D 882, 1995a.
- ASTM. Standard test method for water using volumetric Karp-Fischer titration. **Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, E 203-16, 2017.
- BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G. The solution-diffusion model: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 107, p. 1-21, 1995.
- BAKER, R. W.; WIJMANS, J. G.; HUANG, Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data. **Journal of Membrane Science**, v. 348, p. 346-352, 2009.
- 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.
- BIZELLI, L. C.; RIBEIRO, C. A. F.; NOVAES, F. V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre. **Scientia Agricola**, v. 57, p. 623-627, 2000.
- BOLTO, B.; HOANG, M.; XIE, Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 227-235, 2011.
- BORTOLETTO, A.M., ALCARDE, A.R. Assessment of chemical quality of Brazilian sugar cane spirits and cachaças. **Food control**, v.54, p. 1-6, 2015.
- BOSCOLO, M., BEZERRA, C.W.B., CARDOSO, D.R., LIMA NETO, B.S., FRANCO, D.W. Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and esters in Brazilian sugar-cane spirit, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.11, n. 1, p. 86-90, 2000.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa n. 13, 29 de junho de 2005. Regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para a aguardente de cana e para a cachaça. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, Seção 1, n. 124, p. 3-5, 30 de junho 2005.
- CHEN X.; LI W.; SHAO Z.; ZHONG W.; YU T. Separation of alcohol-water mixture by pervaporation through a novel natural polymer blend membrane-chitosan/silk fibroin blend membrane. **Journal of applied polymer Science**, v. 73, p. 975-980, 1999.

CHEN, X.; SHAO, Z.; MARINKOVIC, N. S.; MILLER, L. M.; ZHOU, P.; CHANCE, M. R. Conformation transition kinetics of regenerated *Bombyx mori* silk fibroin membrane monitored by time-resolved FTIR spectroscopy. **Biophys. Chem.**, v. 89, p. 25-34, 2001.

CONCORD.ORG. Disponível em:

https://staff.concord.org/~btinker/workbench_web/unitIV_revised/silk/silk_beta.html. Acesso em: 10/11/2016.

DA SILVA, V. R. **Obtenção e análise da sericina de alta massa molar mediante extração aquosa e ultrafiltração e a avaliação do seu potencial bioativo**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2013.

DA SILVA, V. R.; SHEER, A. P. Estudo do processamento por microfiltração de soluções aquosas de pectina em membranas cerâmicas. **Acta Scientiarum Technology**, v. 33, n. 2, p. 215-220, 2011.

DA SILVA, V. R.; HAMERSKI, F.; SCHEER, A. P. Pretreatment of aqueous pectin solution by cross-flow microfiltration: analysis of operational parameters, degree of concentration and pectin losses. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 1246-1252, 2012.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. Ideal separation factor. **Encyclopedia of Membrane**, Springer Verlag, Heidelberg, 2016.

DZIEZAK, J.D. Membrane separation technology offers processors unlimited potencial. **Food Techol**, v. 44 (9), p. 108-130, 1990.

FENG, X.; HUANG, R. Y. M. Liquid Sepaation by Membrane Pervaporation: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 1048-106, 1997.

FREDDI, G.; ROMANO, M.; MASSARA, R.; TSUKADA, M. Silk Fibroin/Cellulose Blend Films: Preparation, Structure and Physical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 1537-1545, 1995.

GEORGE, S.C.; THOMAS, S. Transport Phenomena Through Polymeric Systems. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 985-1017, 2001.

GHOREYSHI, A. A.; JAHANSHAHI, M.; PEYVANDI, K. Modeling of volatile organic compounds removal from water by pervaporation process. **Desalination**, v. 222, n. 1-3, p. 410-418, 2008.

GIMENES, M. L.; LIU, L.; FENG, X. Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 295, p.71 - 79, 2007.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. **Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection**. Schön & Wetzal GmbH. Frankfurt am Main, 1977.

- GNANSOUNOU, E.; DAURIAT, A. Ethanol fuel from biomass: a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 64, p. 809-821, 2005.
- GONTARD, N., GUILBERT, S., CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier property of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n.1, p. 206-211, 1993.
- GOSAR, N. S.; PREMAKSHI, H. G.; KARIDUGANAVAR, M. Y. Development of mesoporous carbon incorporated hybrid membranes for separation of azeotropic mixtures by pervaporation, **Polymer Engineering and Science**, DOI 10.1002/pen.24587, 2017.
- HABERT A. C.; BORGES C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**, Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2006.
- HAN, X.; ZHANG, X.; MA, X.; LI, J. TS-1 Molecular Sieves Filled Polydimethylsiloxane Membranes for Ethanol/Water Separation via Pervaporation, **Polymer Engineering Science**, v. 56, p. 583, 2016.
- HERNANDES, E. E. **Estudo da pervaporação de soluções diluídas de compostos voláteis do aroma do café: benzaldeído e ácido acético**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2015.
- HO, W.S.; SIRKAR, K. **Membrane Handbook**. 2nd Ed. Kluwer Academic Pub., 1992.
- HOLANDA P. R. H.; MATA S. F.; LIMA A. G. B. Propriedades físicas e secagem de casulos do bicho-da-seda em leito fixo: uma investigação teórica e experimental. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 6, p. 104 – 114, 2004.
- KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**, Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- LEE, C.H., Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 19, p.83, 1975.
- LEE, K. H. Silk sericin retards the crystallization of silk fibroin. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, p. 1792-1796, 2004.
- LI, M., LU, S., WU, Z., TAN, K., MINOURA, N., KUGA S., Structures and properties of silk fibroin-poly (vinyl alcohol) gel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.30, p 89-94, 2002.
- LUE, S. J.; WANG, S. F.; WANG, L. D.; CHEN, W. W.; DU, K.; WU, S. Y. Diffusion of multicomponent vapor in a poly(dimethyl siloxane) membrane. **Desalination**, v. 233, p. 277-285, 2008.

MARCELINO A. G. **Desenvolvimento tecnológico da extração da sericina e preparação de nanopartículas para aplicação em cosméticos.** Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

MAUERSBERGER H. R. **Matthews TEXTILE FIBERS Their Physical, Microscopic and Chemical Properties**, 6ª edição, Londres, Chapman & Hall, 1954.

MEIRELES, I. T.; PORTUGAL, C.; ALVES, V. D.; CRESPO, J. G.; COELHO, I. M. Impact of biopolymer purification on the structural characteristics and transport performance of composite polysaccharide membranes for pervaporation, **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 179-187, 2015.

MENDES FILHO, N. E.; MOUCHREK FILHO, V. E.; CASTRO, A. C.; MARTINS, V. M. C.; SOUZA, J. M. T. Caracterização de Aguardentes Artesanais de Cana-de-açúcar Produzidas nas Regiões de Alpercatas e Sertão Maranhense. **Revista Virtual de Química**, v. 8, p. 1421-1432, 2016.

MULDER M., **Basic Principles of Membrane Technology**, 2ª edição, Kluwer Academic Publishers, 1996.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger.** Porto Alegre: Artmed, 2011. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

NIGIZ, F. U.; DOGAN, H.; HIMIOGLU, N. D. Pervaporation of ethanol/water mixtures using clinoptilolite and 4A filled sodium alginate membranes, **Desalination**, v. 300, p. 24-31, 2012.

NIGIZ, F. U.; HIMIOGLU, N. D. Pervaporation of ethanol/water mixtures by zeolite filled sodium alginate membranes, **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 637-643, 2012.

NOBLE, R. D.; STERN S. A. **Membrane Separations Technology – Principles and Applications**, Amsterdam: Elsevier, 1995.

NOBREGA R.; GARCIA M. E. F.; HABERT A. C. Síntese e caracterização de membranas poliméricas para uso na desidratação de etanol por pervaporação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 18- 26, 1991.

PADAMWAR M. N.; PAWAR A. P. Silk sericin and its application: a review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 63, p. 323 - 329, 2004.

PARK K. J.; JIN H. H.; HYUN C. K. Antigenotoxicity of peptides produced from silk fibroin. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 411 - 418, 2002.

RAUTENBACH, R.; HERION, C.; JANISCH, I.; DAHM, W. Membranverfahren zur Fraktionierung von Gemischen mit organischen Komponenten. **Chem. Ing. Tech.**, v. 61, n. 7, p. 535-544, 1989.

RHIM, J. W., GENNADIOS, A., WELLER, C. L., HANNA, M. A. Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate. *Industrial Crops and Products*, v.15, n. 2, p.199–205, 2002.

RIGUEIRO, J. P., ELICES, M., LLORCA, J., VINEY, C. Tensile properties of silkworm silk obtained by forced silking. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1928-1935, 2001.

ROSSI, S. C.; MEDEIROS, A. B. P.; WESCHENFELDER, T. A.; SHEER, A. P.; SOCCOL, C. R. Use of pervaporation process for the recovery of aroma compounds produced by *P. fermentans* in sugarcane molasses. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 40, p. 959-967, 2017.

SANDLER S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. Third Edition, JohnWiley & Sons, 1999.

SEAB – **Secretaria de estado da agricultura e do abastecimento**. Visitado em 10/11/2016. Disponível em:
http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/seda_2010_11.pdf

SHE, M. **Concentration of flavor distillates and extracts by pervaporation**. Phd Tesis. Department of Chemical and Materials Engineering. University of Cincinnati. Cincinnati, USA, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 3ª Edição, Rio de Janeiro, Guanabra Koogan, 1980.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM, FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7ª Edição, Rio de Janeiro, LTC, 2001.

SUN, D.; LI B. B.; XU Z. L. Pervaporation os etanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes. **Desalination**, v. 322, p. 159- 166, 2013.

SVANG-ARIYASKUL, A. **Pervaporation Dehydration of Isopropanol by Using Chitosan Based Membranes**. University of Waterloo. Dept. of Chemical Engineering. University of Waterloo, 2005.

TAKASU, Y., YAMADA, H., TSUBOUCHI, K. Isolation of three main components from the cocoon of the silkworm, *Bombyx mori*. **Bioscience Biotechnoly Biochemistry**, v. 66, n. 12, p. 2715-2718, 2002.

TERAMOTO, H.; MIYAZAWA, M. Molecular orientaion behavior os silk sericin film as revealed by ATR infrared spectroscopy. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2049-2057, 2005.

TRIFUNOVIC, O.; LIPNIZKI, F.; TRAGARDH, G. The influence of process parameters on aroma recovery by hydrophobic pervaporation. **Desalination**, v. 189, p. 1-12, 2006.

TURBIANI F. R. B. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de sericina e PVA reticulados com dimetiluréia**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

TUSEL, G.F.; BALLWEG, A. **Method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water**, US Patent 4405409, September 20, 1983.

UMEBARA, T. **Microfiltração de caldo de cana: caracterização do caldo permeado e retentado**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2010.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Tese de doutorado, Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

WESCHENFELDER, T. A. **Recuperação de aromas do café solúvel pelo processo de pervaporação**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, 2015.

WU, J. H., WANG, Z., XU, S.Y. Preparation and characterization of sericin powder extracted from silk industry wastewater. **Food Chemistry**, v. 103, p.1255–1262, 2007.

ZANETTI R.; REIS M. A. **Sericicultura**, 1º Edição, Lavras, Editora UFLA, 2003.

ZHANG Y. Q. Applications of natural silk protein sericin in biomaterials. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 91 – 100, 2002.

ZHANG Y. Q.; TAO M. L.; SHEN W. D.; MAO J. P.; CHEN Y. H. Synthesis of silk sericin peptides–L-asparaginase conjugates and their characterization. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, p. 136 - 145, 2006.