



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação da influência do pH na remoção de etanol de soluções diluídas por osmose direta

Autor: Bruno Souza de Souza

Orientadores: Prof^a Isabel Cristina Tessaro

Eng. Químico, MSc, Alan Ambrosi

Porto Alegre, julho de 15

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Por que produzir / separar o etanol?	3
2.1.1 Mercado e produção de bioetanol	3
2.1.2 Mercado e produção de bebidas sem álcool	5
2.2 Por que utilizar o processo de osmose direta?	7
2.3 Por que avaliar o pH da solução osmótica?	10
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Membranas e reagentes	12
3.2 Unidade de osmose direta de bancada	12
3.3 Metodologia	13
3.3.1 Procedimento padrão adotado para operação da unidade de OD	13
3.3.2 Caracterização da membrana com relação ao desempenho hidráulico	14
3.3.3 Remoção de etanol	14
3.3.4 Análise da concentração de etanol	15
4 Resultados e Discussão	17
4.1 Caracterização da membrana de acordo com o desempenho hidráulico	17
4.2 Etapa de remoção de etanol	19
4.2.1 Fluxo permeado e fluxo inverso de soluto	19
4.2.2 Fluxo de etanol	22
4.2.3 Caracterização da membrana por FTIR	24
5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	26
6 Referências	28
Apêndice A	A1

Agradecimentos

Primeiramente, eu gostaria de agradecer a todos os meus familiares, que me deram o suporte e o incentivo necessários para ingressar e concluir um curso de ensino superior em uma das melhores universidades do país.

Aos meus orientadores, Isabel Cristina Tessaro e Alan Ambrosi, agradeço pela paciência e principalmente pelo imenso aprendizado transmitido ao longo deste semestre. Agradeço também aos bolsistas de iniciação científica Lucas Gabe e Mateus Motke, que me ajudaram durante a fase experimental do trabalho, assim como todos os integrantes do LASEM, que contribuíram para o meu conhecimento e tornaram o ambiente de trabalho um local de convívio agradável.

Gostaria também de agradecer aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFRGS, que ao longo de todo o curso proporcionaram um ensino de qualidade, tornando possível a formação de engenheiros diferenciados para o mercado de trabalho.

Por último, mas não menos importante, presto o meu agradecimento aos meus colegas de curso, grandes amigos, que estiveram presentes ao meu lado desde o primeiro dia de aula e contribuíram para o meu crescimento pessoal, assim como foram conforto em momentos de dificuldade.

A todos que fizeram parte desse processo sou eternamente grato e desejo sucesso em suas vidas.

Resumo

O processo de separação de etanol de soluções diluídas representa um grande potencial de pesquisas devido à demanda mundial por novas fontes energéticas. Além disso, devido às novas leis que restringem o consumo alcoólico e às pesquisas que relatam possíveis danos deste consumo à saúde humana, torna-se interessante o desenvolvimento de novas técnicas de remoção do etanol de bebidas alcoólicas. A osmose direta é um processo de separação por membranas, relativamente novo, que apresenta vantagens sobre os processos térmicos já consolidados na separação do etanol e também àqueles que utilizam membranas, tais como menor tendência ao *fouling* e a possibilidade de operar em temperaturas menores. Este trabalho apresenta uma avaliação da influência do pH, variável relevante em diversos processos de separação por membranas, na remoção de etanol de soluções diluídas por osmose direta. Foram realizados experimentos utilizando uma membrana comercial de triacetato de celulose, em quatro valores de pH para a solução osmótica (3; 4,5; 6 e 7,5) mantendo a solução de alimentação em pH 4,5. Além disso, realizou-se um experimento sem tamponar as soluções osmótica e de alimentação (experimento controle). Análises de FTIR das membranas utilizadas nos experimentos foram realizadas para verificar se alguma modificação ocorreu durante a etapa de remoção de etanol. Os resultados mostraram que o fluxo de permeado é afetado pelos diferentes pHs das soluções, uma vez que o experimento controle apresentou maior fluxo permeado que os demais. Ainda, observou-se uma tendência a maiores fluxos para soluções osmóticas mais ácidas. O fluxo inverso de soluto apresentou grande variabilidade entre as repetições realizadas nos experimentos tamponados, provavelmente devido aos efeitos causados pela grande concentração de solutos presentes na solução de alimentação. O fluxo de etanol também apresentou grande variabilidade entre dois experimentos (pH 3,0 e “controle”), no entanto os demais apresentaram a mesma tendência observada no fluxo de permeado. As análises de FTIR não demonstraram distinção na região de comprimento de onda dos picos observados para cada experimento realizado, apresentando somente diferenças na intensidade dos picos gerados.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Produção mundial de etanol de 2007 a 2013. Adaptado de Licht, 2013.....	3
Figura 2.2: Fluxograma simplificado do processo de produção de etanol. Adaptado de Renewable Fuels Association, 2015	4
Figura 2.3: Fluxograma simplificado de um processo de fermentação com produção de etanol através de membranas. Adaptado de Hwang e Ku, 2014.....	5
Figura 2.4: Classificação dos países, maiores produtores de cerveja no ano de 2013, sua produção volumétrica e taxa de crescimento no período 2012-2013 e fatia de mercado. Adaptado de Kirin,2014.....	6
Figura 2.5: Esquema representativo das diferenças entre os processos de osmose direta, osmose retardada por pressão e osmose inversa. Adaptado de Cath, Childress e Elimelech, 2006.	7
Figura 2.6: Esquema representativo do perfil de pressão osmótica para uma membrana de osmose direta. Adaptado de Sant’Anna, Marczak e Tessaro, 2012.....	9
Figura 2.7: a) Fluxo de água e b) Fluxo inverso de sais para as membranas CTA e TFC, obtidos pelo método padrão de caracterização. Adaptado de <i>Ren e McCutcheon</i> (2013)	10
Figura 2.8: Fluxo de permeado para a membrana de CTA, em diferentes condições de pH. Adaptado de Nguyen et al. (2013)	11
Figura 3.1: Fotografia da unidade de bancada de osmose direta.....	13
Figura 4.1: Curva de calibração para a condutividade elétrica em função da concentração de sal.....	17
Figura 4.2: (a) Ganho de massa de água acumulado na solução osmótica e do (b) ganho de massa de sal acumulado na solução de alimentação ao longo do tempo de experimento.	18
Figura 4.3: Curva de calibração da condutividade em função da concentração de sal para a) Soluções tamponadas e b) Soluções não-tamponadas.....	19
Figura 4.4: Razão $J_{p_n} / \Delta\pi_n$ para cada experimento realizado.....	21
Figura 4.5: Razão $J_{s_n} / \Delta\pi_n$ para cada experimento realizado.	22
Figura 4.6: Curva de HPLC para a amostra de pH=3, antes do início do experimento.	23
Figura 4.7: Fluxo de etanol (J_e) na etapa de remoção de etanol para cada experimento realizado.	23
Figura 4.8: Espectro de FTIR da camada seletiva da membrana CTA para cada experimento realizado.....	24
Figura 4.9: Espectro de FTIR da camada suporte da membrana CTA para cada experimento realizado.....	25

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Condições de operação das membranas CTA e TFC	12
Tabela 3.2: Representação dos experimentos realizados para a etapa de remoção de etanol.....	15
Tabela 4.1: Fluxo mássico de água (J_a) e Fluxo inverso de sal (J_s) na Caracterização Inicial e Final para cada experimento	18
Tabela 4.2: Fluxo de permeado (J_p), fluxo inverso de soluto (J_s) e diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) para a etapa de remoção de etanol.....	19
Tabela 4.3: Fluxo de permeado normalizado (J_{p_n}) , fluxo de solutos normalizado (J_{s_n}) e diferença de pressão osmótica normalizada ($\Delta\pi_n$) na etapa de remoção de etanol para cada experimento.....	20
Tabela A1: Valores de pKa para as soluções tampão utilizadas nos experimentos	A1
Tabela A2: Valores de fator de van't Hoff (i) para os componentes das soluções utilizadas nos experimentos.	A1

1 Introdução

Com as novas pesquisas no ramo de biocombustíveis, fomentadas pela alta demanda energética, e a busca por substituintes aos combustíveis fósseis, torna-se essencial o desenvolvimento de novas técnicas de separação e produção de fontes energéticas. Em escala global, o etanol é um dos principais focos de pesquisa devido ao seu enorme potencial de crescimento de produção. Na indústria alcooleira, o bioetanol vem sendo produzido a partir da fermentação de diversas fontes de carboidratos, como milho e cana-de-açúcar, casos dos EUA e do Brasil, respectivamente, maiores produtores mundiais desse combustível.

Além da produção de combustível, o etanol também tem importância nas pesquisas que envolvem a desalcoolização de bebidas. Na última década o interesse por esse mercado de bebidas se intensificou devido a novas e mais rígidas leis de trânsito, além de preocupações com os possíveis malefícios gerados pela ingestão de álcool.

Neste cenário, tornou-se fundamental a pesquisa e o domínio de novas técnicas de produção e de separação/purificação do etanol em escala industrial. Durante muitas décadas processos térmicos como evaporação e destilação dominaram o setor industrial por apresentarem alto rendimento. No entanto, esses processos estão limitados a custos energéticos bastante elevados, o que tornou o desenvolvimento de técnicas econômicas e sustentáveis de produção de etanol um dos desafios do setor.

Os processos de separação por membranas demonstram ser uma alternativa interessante para resolver as limitações associadas ao custo energético. Algumas técnicas como diálise, osmose inversa, pervaporação e destilação osmótica têm sido estudadas e até mesmo utilizadas tanto na indústria alcooleira como na indústria de bebidas para remover o etanol. No entanto, algumas desvantagens como a incrustação e a baixa seletividade das membranas levam a uma redução drástica na produtividade. Dessa forma, novas tecnologias envolvendo membranas devem ser investigadas.

A osmose direta é um processo de separação por membranas cuja força motriz é a diferença de pressão osmótica entre uma solução de alimentação (baixa concentração de solutos) e uma solução osmótica (alta concentração de solutos). A osmose direta tem sido estudada com resultados satisfatórios na dessalinização da água do mar e apresenta diversas vantagens sobre os processos térmicos e também sobre os processos de membranas até então estudados. Entre estas vantagens, estão a possibilidade de trabalhar em baixas temperaturas e baixas pressões de operação. Diversos parâmetros de operação podem afetar o processo de osmose direta, como temperatura, pH e concentração das soluções em contato com a membrana, tipo de membrana, etc. Dentro desse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do pH da solução osmótica no processo de remoção de etanol em soluções diluídas por osmose direta, visto que essa variável demonstra ter impacto em diversos processos de separação por membranas.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica e a fundamentação teórica necessárias para dar suporte e justificar o tema escolhido, focando na importância da produção de etanol, nos processos de separação por membranas, especialmente a osmose direta, e na influência do pH em processos com membranas.

2 Avaliação da influência do pH na remoção de etanol de soluções diluídas por osmose direta

O capítulo 3 traz os materiais e a metodologia utilizados durante os experimentos, incluindo uma descrição da unidade de osmose direta e a técnica utilizada para determinar a concentração de etanol.

O capítulo 4 descreve e discute todos os resultados obtidos em cada etapa dos experimentos desenvolvidos, além dos resultados das análises das membranas utilizadas e do permeado de cada experimento.

O capítulo 5 apresenta uma conclusão do trabalho, avaliando os principais resultados obtidos e fazendo sugestões de melhoria e possíveis trabalhos futuros para continuidade da pesquisa.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica dos principais temas discutidos ao longo deste trabalho. A Seção 2.1 apresenta os principais motivos pelos quais tem se intensificado as pesquisas referentes à produção e separação do etanol e algumas aplicações dos processos de separação por membranas para esse objetivo. A Seção 2.2 apresenta as vantagens e os desafios do processo de osmose direta em relação às outras técnicas de separação e as características das membranas comerciais frequentemente utilizadas. A Seção 2.3 realça a importância da avaliação do pH em processos de separação por membranas e a fundamentação teórica na qual o trabalho se baseou para o preparo das soluções tampão utilizadas durante os experimentos.

2.1 Por que produzir / separar o etanol?

2.1.1 Mercado e produção de bioetanol

A demanda por energias renováveis que possam substituir a matriz energética atual baseada no petróleo intensificou as pesquisas na área de biotecnologia. O bioetanol, produzido a partir da fermentação de biomassa, comprova ser um dos principais ramos dessa busca pela geração de energia sustentável. A produção mundial de etanol em 2011 alcançou a marca de 84 bilhões de litros, aumentando para 88 bilhões de litros em 2013 (Baker, 2014; Sukitpaneenit e Chung, 2014).

O maior produtor e consumidor mundial de etanol é os EUA, seguido pelo Brasil. Juntos, os dois países produzem aproximadamente 75% do etanol mundial. Entre os anos de 2007 e 2013 a produção mundial quase duplicou, conforme mostrado na Figura 2.1 (Licht, 2013).

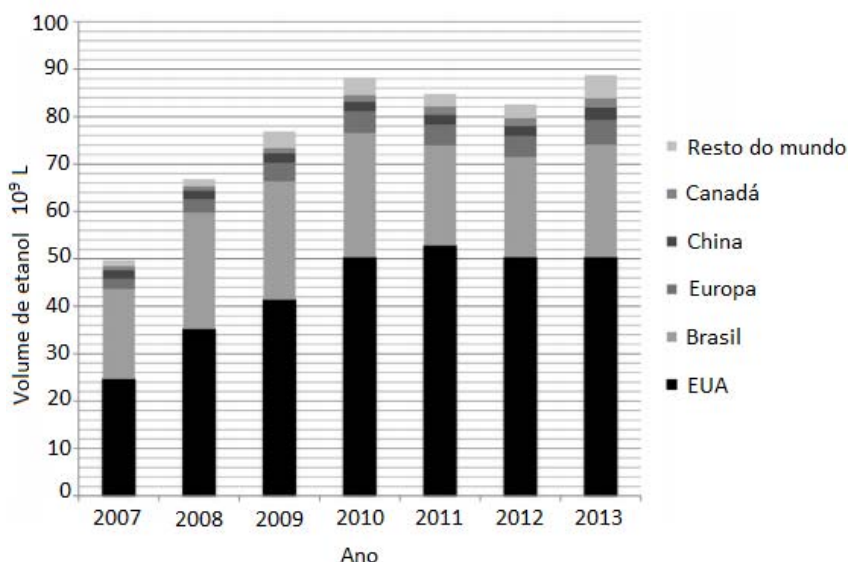


Figura 2.1: Produção mundial de etanol de 2007 a 2013. Adaptado de Licht, 2013.

A possível escassez de terras para o cultivo de alimentos destinados ao consumo humano se apresenta como o principal argumento contra a utilização da biomassa como fonte de energia. Novas pesquisas mostram as perspectivas de produção, viabilidade econômica e energética do uso de compostos lignocelulósicos de certas plantas como fonte de biocombustível, sem assim concorrer com terras destinadas para o plantio

(Ojeda, Sánchez e Kafarov, 2011; Shields e Boopathy, 2011; Bhutto *et al.*, 2015). Entretanto, o maior desafio dessa alternativa está na busca de plantas que tenham o mesmo potencial energético de alimentos como a cana-de-açúcar, por exemplo. Atualmente, além da produção do etanol a partir do mosto obtido da cana-de-açúcar, o Brasil utiliza o próprio bagaço da cana para produzir o etanol chamado de segunda geração, aumentando o rendimento do processo (Somerville *et al.*, 2010; Delgrossi Barros, 2015).

O bioetanol produzido no Brasil é principalmente utilizado como combustível de automóveis. De acordo com a norma de qualidade europeia EN 228 o bioetanol pode ser utilizado no valor de 5% de uma mistura com combustível proveniente do petróleo, sem que necessite modificações no motor do veículo. Caso alterações apropriadas no motor sejam feitas, esse valor de mistura pode atingir marcas maiores, como por exemplo, no E85, que contém 85% de bioetanol (Demirbas, 2007).

Para a produção do etanol, as seguintes etapas são necessárias: *seleção da biomassa*, onde a biomassa passa por redução de tamanho, para facilitar o manuseio e melhorar a eficiência do processo de produção de etanol; *pré-tratamento da biomassa*, na qual a fração de hemicelulose da biomassa é reduzida a pequenos açúcares; *produção de enzimas*, onde as enzimas celulase são desenvolvidas; *hidrólise da celulose*, na qual a celulose remanescente é hidrolisada à glicose; *fermentação da glicose*, onde glicose é convertida a etanol através da reação de fermentação, quando os açúcares são consumidos por leveduras ou bactérias gerando etanol e gás carbônico; *fermentação da pentose*, reação análoga descrita acima, utilizando pentoses como açúcar; *recuperação de etanol*, onde o etanol produzido na fermentação é separado dos outros produtos da corrente, devendo ser ainda desidratado para posterior uso como combustível; *utilização da lignina*, na qual a lignina pode ser queimada para produzir eletricidade (RFA, 2015). Um esquema do processo é apresentado na Figura 2.2.

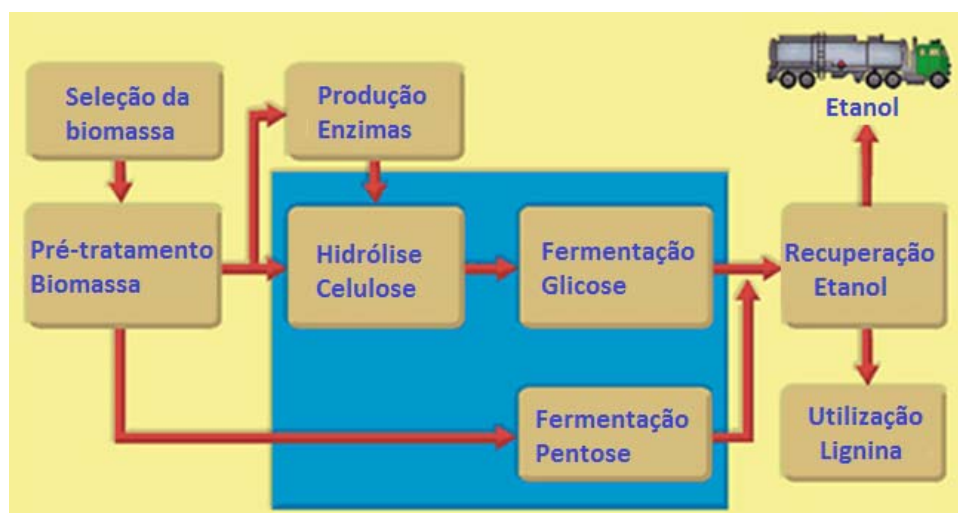


Figura 2.2: Fluxograma simplificado do processo de produção de etanol. Adaptado de Renewable Fuels Association, 2015.

Algumas técnicas que utilizam membranas podem ser encontradas nas etapas de produção do etanol como biocombustível, como a nanofiltração e ultrafiltração, utilizadas para concentrar a fração de açúcares existente no caldo fermentativo, após a moagem, para aumentar a quantidade de etanol a ser gerada na fermentação. Sasaki *et al* (2015) observaram um aumento de 14,8% na produção de etanol alcançado pela trituração da

palha de arroz associada ao uso de separação por nanofiltração e ultrafiltração. A Figura 2.3 apresenta um fluxograma simplificado da produção de etanol a partir da fermentação utilizando técnicas de membranas integradas. A microfiltração é usada para separar a levedura da mistura contendo glicose e etanol, enquanto que a ultrafiltração é aplicada para a concentração da glicose e separação de uma solução aquosa contendo etanol. O etanol é removido da água utilizando a pervaporação na última etapa (Hwang e Ku, 2014).

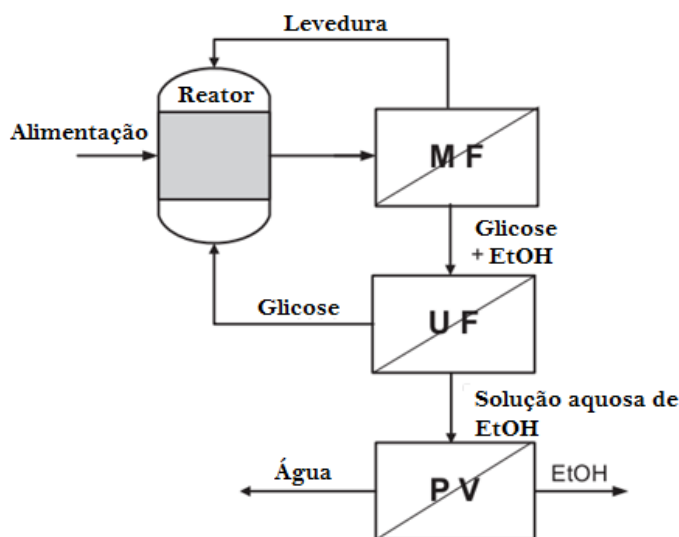


Figura 2.3: Fluxograma simplificado de um processo de fermentação com produção de etanol através de membranas. Adaptado de Hwang e Ku, 2014.

2.1.2 Mercado e produção de bebidas sem álcool

Além da demanda relacionada ao aumento da produção de etanol como combustível, nos últimos anos intensificaram-se as pesquisas referentes às técnicas utilizadas na remoção do etanol de bebidas alcoólicas. Devido principalmente a novas leis de trânsito que restringem o consumo alcoólico pelos motoristas, o desenvolvimento de bebidas com baixo ou nenhum teor alcoólico tem tido grande interesse pela indústria de bebidas. A impossibilidade do consumo desses produtos por mulheres grávidas, esportistas, além da proibição da ingestão de bebidas alcoólicas em certos países devido à religião contribuem para a pesquisa. De acordo com estudos na área médica, doses leves e moderadas de ingestão alcoólica podem ser benéficas para a prevenção de inflamações cardiovasculares, demonstrando efeito contrário quando ingeridas mais de duas doses de bebidas por dia. No entanto, outros danos podem ser causados ao organismo, mesmo sendo em menor escala, como por exemplo, o aumento dos níveis de HDL-C (colesterol lipoproteico de alta densidade) e triglicerídeos na corrente sanguínea (Mukamal e Rimm, 2008).

A cerveja tem sido o principal foco de estudo das indústrias, uma vez que representa a bebida alcoólica mais consumida no mundo. A China se apresenta atualmente como a maior produtora mundial de cerveja, atingindo a marca de 465 milhões de hectolitros no ano de 2013, sendo inclusive o único entre os cinco maiores produtores mundiais a ter apresentado crescimento em sua produção em relação ao ano anterior. O Brasil se encontra na terceira posição, produzindo 134 milhões de hectolitros para o mesmo ano.

A Figura 2.4 apresenta os cinco maiores produtores de cerveja no ano de 2013 e que fornecem em torno de 50% da produção mundial (Kirin, 2014).

2013						
2013 Posição	2012 Posição	País	Produção (kilolitros)	Crescimento 2012-2013 (%)	Percentual da Produção Global	
					Produção (%)	Acumulado (%)
1	1	China	46,543,800	4.9	24.1	24.1
2	2	EUA	22,430,300	-2.5	11.6	35.7
3	3	Brasil	13,460,000	-2.0	7.0	42.7
4	5	Alemanha	9,436,500	-0.3	4.9	47.6
5	4	Rússia	8,912,100	-8.5	4.6	52.2

Figura 2.4: Classificação dos países, maiores produtores de cerveja no ano de 2013, sua produção volumétrica e taxa de crescimento no período 2012-2013 e fatia de mercado. Adaptado de Kirin, 2014.

O mercado de cerveja sem álcool também tem apresentado crescimento nos últimos anos. Em 2010, a Espanha apresentou o maior consumo de cerveja sem álcool na Europa, 9,5% do total vendido no país, enquanto que a Alemanha, com grande importância no consumo e produção de cerveja, apresentava valores entre 4-5% do total comercializado (Brányik *et al.*, 2012).

Diferentes rotas tecnológicas podem ser utilizadas para produzir cerveja sem álcool, sendo uma delas a remoção do etanol de uma cerveja alcoólica. As principais técnicas utilizadas para remover o etanol são conhecidas como “térmicas”, uma vez que a remoção do etanol é realizada através da sua evaporação, elevando a temperatura da cerveja. Entretanto, as altas temperaturas utilizadas (a temperatura de ebulição do etanol é de 78 °C) podem promover a remoção total de outros componentes e ainda promover a caramelização de açúcares, reduzindo a qualidade do produto final. Alguns equipamentos mais modernos reduzem a pressão de operação para reduzir a temperatura de ebulição, mas mesmo assim continuam a trabalhar entre 35 e 45 °C (Brányik *et al.*, 2012).

Técnicas que utilizam membranas como osmose inversa, diálise e pervaporação têm sido investigadas. O maior desafio é reduzir o teor de etanol da cerveja sem perder as propriedades relacionadas ao sabor (Catarino e Mendes, 2011; Brányik *et al.*, 2012). As principais vantagens do uso de membranas são menor custo de operação, demandando menores custos energéticos; além de causar menores impactos térmicos na cerveja devido à possibilidade de operação a temperaturas mais baixas. Uma nova técnica de separação, através do processo de osmose direta, apresenta-se como uma possibilidade de diminuir ainda mais os custos com energia (Brányik *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2013; Sukitpaneenit e Chung, 2014).

2.2 Por que utilizar o processo de osmose direta?

O fenômeno de osmose é definido como a passagem de água através de uma membrana semipermeável na qual a força motriz se baseia na diferença de potencial químico (expresso em termos de pressão osmótica) através da membrana. A solução do lado da membrana concentrado em sais (alta pressão osmótica) é conhecido como solução osmótica, enquanto que a solução do lado com baixa concentração de sais é chamado de solução de alimentação (Cath, Childress e Elimelech, 2006; Ge, Ling e Chung, 2013).

Três modos de operação relacionados ao uso da osmose são classificados de acordo com a pressão aplicada na solução osmótica e o sentido do fluxo de permeado: osmose direta, osmose inversa, e a osmose retardada por pressão. A Figura 2.5 apresenta esses três processos de acordo com a classificação. A osmose direta é o processo de osmose natural na qual nenhuma pressão externa é aplicada e o fluxo de permeado tem sentido da solução de alimentação (de menor concentração de solutos) para a solução osmótica (concentrada em solutos). A osmose retardada por pressão aplica uma pressão externa na solução osmótica menor do que a diferença de pressão osmótica entre as duas soluções, no entanto essa pressão não é suficiente para alterar a direção do fluxo de permeado. Na osmose inversa, aplica-se uma pressão externa maior do que a diferença de pressão osmótica entre a solução de alimentação e o lado permeado, o que modifica a direção do fluxo de permeado, removendo água da solução concentrada (Cath, Childress e Elimelech, 2006).

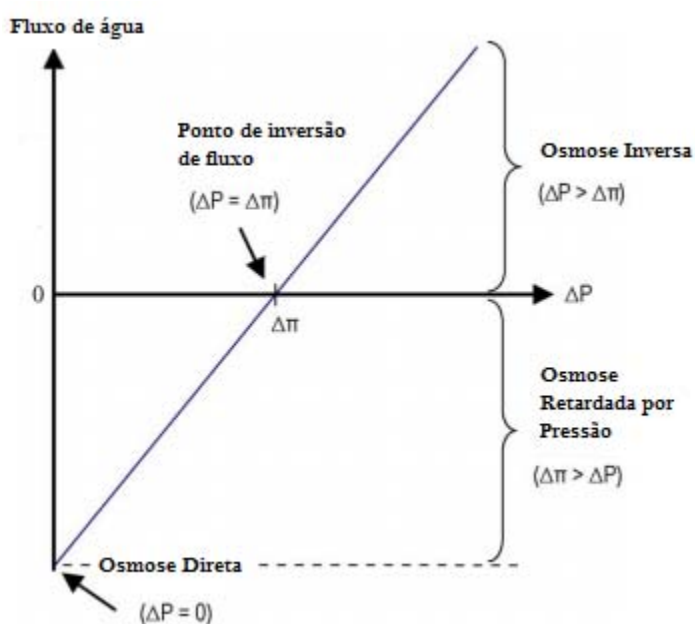


Figura 2.5: Esquema representativo das diferenças entre os processos de osmose direta, osmose retardada por pressão e osmose inversa. Adaptado de Cath, Childress e Elimelech, 2006.

O fluxo de água, J_w , pode ser definido a partir da Equação 2.1:

$$J_w = A(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (2.1)$$

onde A corresponde ao coeficiente de permeabilidade da água ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$), σ ao coeficiente de reflexão, $\Delta\pi$ à diferença de pressão osmótica entre as soluções (bar) e Δp à diferença de pressão hidráulica aplicada, que no caso da osmose direta é igual a zero.

A pressão osmótica pode ser calculada de acordo com a Equação 2.2:

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T \quad (2.2)$$

onde i é fator de correção de Van't Hoff para cada componente da solução, c é a concentração do soluto em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, R é a constante universal dos gases perfeitos ($0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta em K.

O fluxo inverso de soluto, J_s , ocorre devido à grande diferença de concentração de soluto entre a solução osmótica e a solução de alimentação. Através da medida do aumento da concentração no lado da alimentação, o fluxo J_s pode ser definido conforme a Equação 2.3:

$$J_s = \frac{(C_t V_t) - (C_0 V_0)}{\Delta t} \frac{1}{A_m} \quad (2.3)$$

onde C_0 e V_0 são a concentração inicial de sal (mol L^{-1}) e o volume inicial na alimentação (L), C_t e V_t são a concentração de sal (mol L^{-1}) e volume na alimentação (L) após o tempo Δt (h), e A_m corresponde à área efetiva da membrana (m^2).

A Figura 2.6 representa o perfil de pressão osmótica (concentração) para uma membrana de osmose direta, tendo sua camada seletiva em contato com a solução de alimentação e a camada suporte em contato com a solução osmótica. A diferença de pressão osmótica teórica ($\Delta\pi$) é representada pela diferença entre π_{SO} e π_{SA} . No entanto, o valor de $\Delta\pi$ efetivo para o processo é correspondente à diferença de pressão osmótica existente entre as superfícies da camada seletiva da membrana, sendo assim equivalente à diferença entre π'_{SO} e π_{SA} . Isso se deve a dois fenômenos de polarização por concentração que ocorrem no processo: polarização por concentração interna e polarização por concentração externa.

A polarização por concentração interna ocorre quando a solução de alimentação é colocada em contato com a camada suporte da membrana. A água da alimentação se difunde da camada suporte para a camada seletiva até à solução osmótica, no entanto o sal contido na alimentação não penetra a camada seletiva com a mesma facilidade, acarretando num aumento da concentração nessa região, caracterizando dessa forma o efeito da polarização por concentração interna. A polarização por concentração externa ocorre quando o fluxo de água arrasta o sal para a camada seletiva em contato com a solução de alimentação e, assim como a polarização por concentração interna, a água difunde pela membrana enquanto que o sal se adere à superfície da camada seletiva aumentando a concentração na mesma. Ambos os efeitos ocasionam a necessidade de um aumento da força motriz do processo, de forma a compensar o efeito da polarização (McCutcheon e Elimelech, 2006).

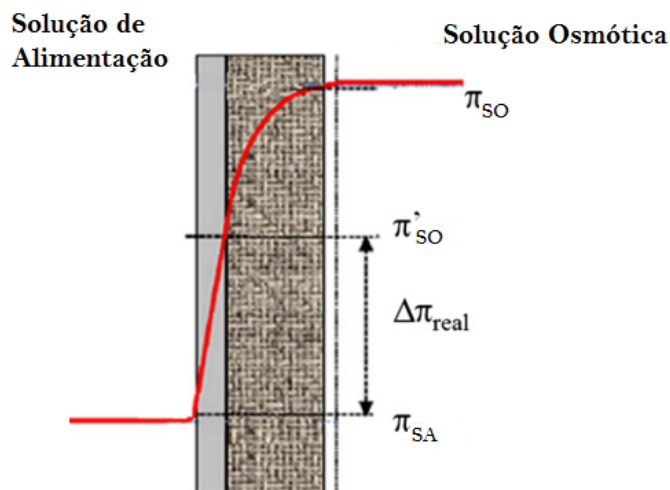


Figura 2.6: Esquema representativo do perfil de pressão osmótica para uma membrana de osmose direta. Adaptado de Sant’Anna, Marczak e Tessaro, 2012.

Na última década, a osmose direta tem atraído atenção considerável, ganhando espaço nos setores industriais e na pesquisa acadêmica (Ren e McCutcheon, 2014). As principais vantagens do processo de osmose direta frente a outras técnicas com membranas são a operação sem pressões hidráulicas elevadas, possibilidade de tratar soluções com alto teor de sólidos e alta recuperação de produtos (Sant’Anna, Marczak e Tessaro, 2012). Sem utilizar pressões elevadas, a propensão à incrustação das membranas é reduzida, evitando limpezas químicas e trocas de membrana frequentes, reduzindo custos de operação.

No entanto, alguns desafios ainda existem para esse processo, como por exemplo, a redução dos efeitos de polarização por concentração externa e polarização por concentração interna, o desenvolvimento de soluções osmóticas com maior pressão osmótica, o desenvolvimento de membranas com maior rejeição aos solutos da solução osmótica, além da busca por métodos mais eficientes para a recuperação da solução osmótica diluída durante a osmose direta.

De maneira geral, qualquer material com permeabilidade seletiva, denso e não poroso pode ser utilizado como membrana para o processo de osmose direta (Cath, Childress e Elimelech, 2006). Como a maioria das aplicações da osmose direta envolve a remoção de água da alimentação, (concentração de sucos (Petrotos e Lazarides, 2001), dessalinização (Alnaizy, Aidan e Qasim, 2013), tratamento de água (Cath *et al.*, 2005)) as membranas existentes foram projetadas para este fim. Atualmente, existem apenas dois tipos de membranas comerciais: membranas de triacetato de celulose (CTA) e membranas do tipo TFC (do inglês “Thin film composite”), ambas fornecidas pela empresa HTI™. Para caracterizar essas membranas quanto ao fluxo de permeado e fluxo inverso de sais, utiliza-se um método padrão conforme descrito por Ren e McCutcheon (2013). Neste método, utiliza-se água deionizada na solução de alimentação e NaCl 1M na solução osmótica ambas à temperatura de $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. A velocidade tangencial é mantida a 0,25 m/s nos dois lados da membrana. Os resultados divulgados pelos autores, para as duas membranas comerciais, encontram-se abaixo:

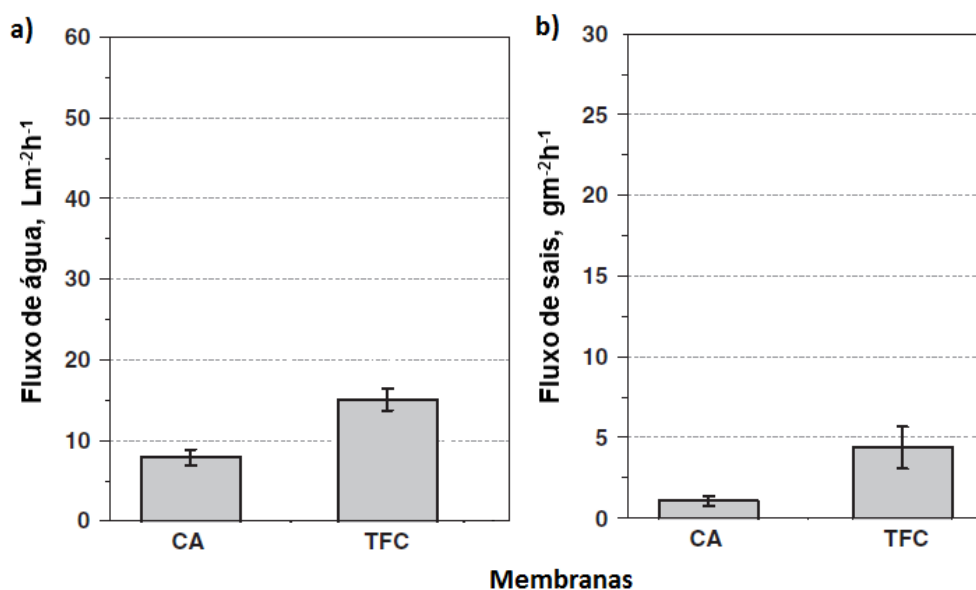


Figura 2.7: a) Fluxo de água e b) Fluxo inverso de sais para as membranas CTA e TFC, obtidos pelo método padrão de caracterização. Adaptado de *Ren e McCutcheon (2013)*

2.3 Por que avaliar o pH da solução osmótica?

O pH da solução demonstra ter grande influência em diversos processos de separação por membranas. Por exemplo, *Dong et al. (2015)* comprovaram que em valores de pH mais ácidos se observa uma redução do *fouling* da membrana no processo de ultrafiltração associado à coagulação. No processo de microfiltração para concentração de proteínas do leite, *Carpintero-Tepole et al. (2014)* verificaram mudanças no fluxo de permeado com a alteração do pH. Através da utilização de pervaporação, *Overington, Wong e Harrison (2011)* observaram influência do pH na concentração de compostos de aroma.

Uma das formas de avaliar a influência do pH de soluções semelhantes sobre um processo é realizando o tamponamento dessas soluções com diferentes sistemas tampão. A concentração dos constituintes da solução tampão é calculada pela equação de Henderson-Hasselbalch, conforme mostrado na equação abaixo:

$$pH = pK_a + \log \frac{A^-}{HA} \quad (2.4)$$

onde, pK_a é a constante de acidez do ácido utilizado, A^- é a concentração da base conjugada utilizada e HA é a concentração do ácido utilizado.

Em relação ao processo de osmose direta, poucas pesquisas foram publicadas até o momento com relação ao tema. *Nguyen et al. (2013)* testaram a influência do pH no processo de osmose direta, para a membrana CTA, utilizando as seguintes condições de processo: KBr 1M como solução osmótica; NaCl 0,1M como solução de alimentação, ambas a 25°C, com velocidade tangencial de 1 L·min⁻¹. Os resultados são observados na Figura 2.8, onde a membrana mostrou bom desempenho quanto ao fluxo de permeado, mas nenhuma diferença significativa entre cada valor de pH foi observada.

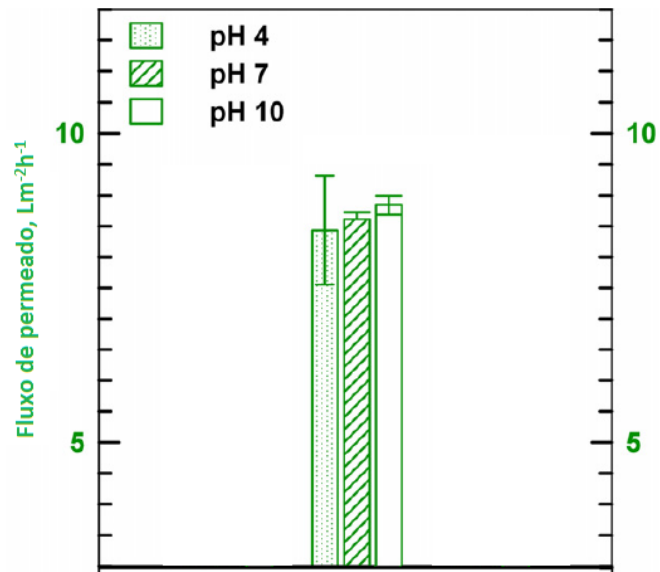


Figura 2.8: Fluxo de permeado para a membrana de CTA, em diferentes condições de pH. Adaptado de Nguyen et al. (2013).

3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e a metodologia empregada na fase experimental deste trabalho. A Seção 3.1 apresenta uma breve descrição das membranas comerciais utilizadas, além dos reagentes necessários para cada experimento. A Seção 3.2 traz a descrição da unidade de osmose direta na qual foram realizados todos os experimentos. A Seção 3.3 descreve a metodologia aplicada na fase experimental, destacando-se o preparo das soluções osmóticas e de alimentação, todas as etapas de cada experimento realizado, além das análises realizadas para a obtenção dos resultados apresentados no próximo capítulo.

3.1 Membranas e reagentes

Inicialmente, os experimentos foram planejados para a utilização das duas membranas comerciais disponíveis, CTA e TFC, cujas características encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Condições de operação das membranas CTA e TFC

	<i>Membrana CTA</i>	<i>Membrana TFC</i>
Máxima temperatura de operação (°C)	71	71
Máxima Pressão de Operação (psi)	10	10
Faixa de pH	3 a 8	2 a 11

As membranas de TFC, no entanto, apresentaram limitações em suas características durante dois experimentos realizados (pH 3 e pH 4,5), apresentando fluxos de baixo desempenho durante a etapa de caracterização inicial, quando comparados a resultados existentes na literatura. Com isso, não se deu sequência aos experimentos com esse tipo de membrana.

As membranas de CTA foram usadas em quatro faixas de pH para a solução osmótica (3 – 4,5 – 6 – 7,5), além de um experimento sem a utilização de tampão nas duas soluções. Para esse último utiliza-se a denominação de o nome “controle” ao longo do trabalho. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, totalizando dessa forma dez experimentos.

Todos os reagentes usados no preparo das soluções possuíam pureza analítica (grau pa): álcool etílico absoluto P.A – A.C.S (Synth), cloreto de sódio P.A-A.C.S (Synth), ácido cítrico P.A – Anidro (VETEC), citrato de sódio P.A-A.C.S (Fmaia), ácido clorídrico 37% P.A – A.C.S (Fmaia) , TRIS Ultrapure MB grade (USB). Água deionizada (ADI) foi utilizada no preparo de todas as soluções dos experimentos.

3.2 Unidade de osmose direta de bancada

Todos os experimentos foram realizados em uma unidade de osmose direta, ilustrada na Figura 3.1. A unidade é constituída pelos seguintes componentes:

- uma bomba peristáltica (I), Cole-Parmer Masterflex L/L Modelo 77200-60;

- um condutivímetro (II), modelo Digimed DM32 com célula DMC-010M;
- uma balança semi-analítica (III), Shimadzu;
- um agitador magnético (IV), modelo Thelga TMA10CF;
- duas serpentinas acopladas a um banho termostático (V), empresa Quimis;
- um módulo de acrílico (VI), com área específica de membrana igual a 20 cm².



Figura 3.1: Fotografia da unidade de bancada de osmose direta.

3.3 Metodologia

Os experimentos realizados foram divididos na seguinte sequência de etapas:

- caracterização inicial;
- remoção de etanol;
- caracterização final.

Entre cada uma das etapas apresentadas foi realizada uma limpeza da unidade utilizando água deionizada. O monitoramento da limpeza foi realizado pela medida da condutividade elétrica das soluções, que foram trocadas até atingir a estabilidade em um valor próximo à condutividade elétrica da água deionizada.

3.3.1 Procedimento padrão adotado para operação da unidade de OD

Primeiramente a amostra de membrana era colocada no módulo de acrílico. Em todos os testes, a camada seletiva da membrana ficou em contato com a solução de alimentação. A amostra de membrana deveria estar previamente condicionada em água deionizada desde o dia anterior ao experimento, uma vez que as membranas novas estavam recobertas com glicerina, necessitando dessa forma, serem hidratadas.

Após posicionar a membrana no módulo de forma adequada, verificando se não existia nenhum vazamento, ajustava-se a rotação da bomba peristáltica para atingir a vazão desejada (neste caso, a velocidade tangencial de escoamento sobre a superfície da membrana igual a $25 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Após alimentar os dois lados do sistema com as devidas soluções, a bomba pode ser acionada. Neste momento deve-se evitar o aparecimento de bolhas na superfície da membrana. Essas bolhas ocasionam uma perda na eficiência do processo, pois ocupam uma área da membrana que estaria destinada à transferência de massa. Somente então, depois de tomadas essas medidas, verifica-se a balança no lado da solução osmótica. Ao se confirmar um aumento da massa, a balança é tarada e o cronômetro é zerado, dando início ao experimento.

Outro aparelho a ser calibrado é o medidor de condutividade elétrica. Ele deve ser ajustado de acordo com a faixa de concentração de solutos usada durante a realização dos experimentos, logo uma curva do tipo *condutividade elétrica x concentração de solutos* deve ser efetuada previamente.

3.3.2 Caracterização da membrana com relação ao desempenho hidráulico

A caracterização das membranas, de acordo com seu desempenho hidráulico, é um procedimento padrão adotado para permitir a comparação de resultados entre diferentes tipos de membranas, amostras de uma mesma membrana, diferentes autores, etc. O desempenho hidráulico de membranas de osmose direta é geralmente avaliado com relação ao fluxo permeado de água e fluxo inverso de soluto (NaCl) utilizando-se condições padronizadas (Ren e McCutcheon, 2014). Foi utilizada como solução osmótica uma solução de cloreto de sódio 1M, como solução de alimentação, água deionizada, ambas na temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de escoamento tangencial na superfície da membrana de $0,25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para medir o fluxo de permeado, a variação de massa da solução osmótica com o tempo foi monitorada utilizando a balança, e para medir o fluxo inverso de soluto, a variação da condutividade da solução de alimentação com o tempo foi monitorada com o condutímetro. O tempo de operação foi pré-fixado em 45 minutos, suficiente para alcançar o estado estacionário do processo.

3.3.3 Remoção de etanol

A etapa de remoção de etanol é a principal do experimento, na qual foram obtidas as variáveis de fluxo permeado, fluxo de etanol e também o fluxo inverso de soluto. Nessa etapa foram utilizados 200 mL de solução de etanol 5% v/v como alimentação e 2000 mL de cloreto de sódio 1M como solução osmótica. Para avaliar os efeitos da alteração do pH da solução osmótica durante a remoção de etanol, a solução de alimentação foi tamponada em pH 4,5 (valor de pH típico do produto alcoólico após fermentação), e a solução osmótica foi tamponada em 3, 4,5, 6 e 7,5. Para efeitos de comparação, um teste sem tamponar as soluções foi realizado, denominado experimento controle. A Tabela 3.2 ilustra os experimentos realizados. Todos os testes foram realizados em duplicata. É importante salientar que nos casos cujo pH da solução osmótica é diferente da solução de alimentação, o fluxo inverso de soluto apresentado nesta situação equivale à soma do fluxo inverso de cloreto de sódio e dos íons presentes no tampão correspondente.

Tabela 3.2: Representação dos experimentos realizados para a etapa de remoção de etanol.

Experimento	pH	
	Solução de Alimentação	Solução Osmótica
Tamponado	4,5	3 / 4,5 / 6 / 7,5
Controle	Não tamponada	Não tamponada

A solução de alimentação contendo etanol 5% v/v foi tamponada em pH 4,5 utilizando o sistema tampão ácido cítrico / citrato de sódio. Para os experimentos com pH da solução osmótica iguais a 3, 4,5 e 6 o mesmo sistema tampão ácido cítrico / citrato de sódio foi adotado, enquanto que para os experimentos com pH igual a 7,5 utilizou-se um tampão de ácido clorídrico/ TRIS. Os valores de pKa de cada tampão utilizado se encontram na Tabela A1 do Apêndice A.

A Equação 2.4 foi usada para o cálculo da quantidade de base conjugada necessária pela sua estequiometria. A quantidade de ácido foi ajustada por titulação da solução, até atingir o pH desejado. A concentração dos sistemas tampão utilizados foi fixada em 0,1M. Foi utilizado um medidor de pH, modelo Digimed DM20, para realizar a titulação e verificar possíveis alterações do pH das soluções ao longo dos experimentos.

Os experimentos foram conduzidos durante 180 minutos, nos quais foram controlados o ganho de massa da solução osmótica e o aumento da condutividade elétrica da solução de alimentação. Os valores de pH das soluções osmótica e de alimentação apresentaram variação na segunda casa decimal ($\pm 0,01$).

3.3.4 Análise da concentração de etanol

Duas amostras da solução de alimentação (antes e após a realização do experimento) foram recolhidas e armazenadas sob refrigeração. Elas foram analisadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), utilizando um cromatógrafo PerkinElmer Series 200 (PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Waltham, MA, EUA). Foi utilizada uma coluna cromatográfica Rezex RHM H+ para monossacarídeos (Phenomenex Inc., Torrance, CA, EUA) de dimensões 300 x 7,8 mm, água Milli-Q a uma vazão de 0,6 mL·min⁻¹ como fase móvel, e temperatura do forno de 80 °C. O tempo total de corrida foi fixado em 30 minutos, para permitir a eluição completa do etanol em aproximadamente 25 minutos. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3.3.6 Caracterização das membranas por FTIR

Todas as membranas utilizadas na fase experimental foram guardadas para análise de espectroscopia com infravermelho, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). O objetivo dessa análise é identificar possíveis alterações químicas que os experimentos possam ter provocado nas membranas.

Para as análises de FTIR, foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho modelo IR Affinity 1, da Shimadzu Corporation, situado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) no Campus Centro da UFRGS. Nenhum preparo adicional foi necessário ser

aplicado às membranas. Foram feitas análises de superfície dos dois lados da membrana (camada seletiva e camada suporte). Através do espectro de infravermelho de transmitância gerado pelo equipamento podem-se identificar qualitativamente diferentes grupos químicos, ligações entre eles e a sua frequência no material analisado.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão descritos todos os resultados obtidos durante a fase experimental do trabalho. A Seção 4.1 apresenta os resultados obtidos para as etapas de caracterização da membrana de acordo com o desempenho hidráulico. A Seção 4.2 descreve os resultados da etapa de remoção de etanol, destacando o fluxo de permeado, fluxo inverso de solutos e fluxo de etanol, além de apresentar os resultados obtidos das análises de FTIR e HPLC realizadas.

4.1 Caracterização da membrana de acordo com o desempenho hidráulico

Inicialmente, curvas de calibração para a condutividade elétrica foram realizadas para obter a concentração de soluto (NaCl) na solução de alimentação. A Figura 4.1 mostra a curva de calibração obtida utilizando soluções contendo de 0 a 0,1 g·L⁻¹ de NaCl e 5% v/v de etanol.

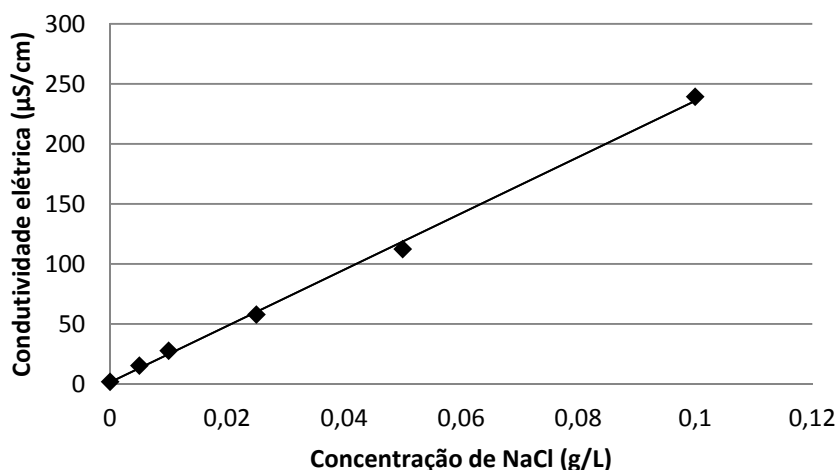


Figura 4.1: Curva de calibração para a condutividade elétrica em função da concentração de sal.

Como esperado, observa-se uma tendência linear diretamente proporcional para o comportamento da condutividade elétrica da solução com o aumento da concentração. O coeficiente de determinação e o coeficiente angular foram iguais a 0,9983 e 2344,9 $\mu\text{S}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Antes e após a etapa de remoção de etanol foram realizadas as etapas de caracterização inicial e final, respectivamente. O fluxo inverso de sal foi obtido a partir do ganho de massa de sal na solução de alimentação, considerando o aumento da concentração de NaCl devido ao seu transporte a partir da solução osmótica e também a redução de volume devido à passagem de água para a solução osmótica. O fluxo mássico de água foi calculado pela variação de massa observada na balança ao longo do tempo de experimento, dividido pela área de membrana. Para ambos os casos foi utilizada a inclinação da reta da curva *massa acumulada x tempo* correspondente.

Ao longo dos primeiros cinco minutos de experimento observou-se uma instabilidade no fluxo de água da solução de alimentação para a solução osmótica. Após essa fase, o fluxo manteve-se constante até o final do experimento, fixado em 45 minutos. A Figura 4.2 mostra o comportamento linear proporcional do aumento de massa de água na

solução osmótica e do ganho de massa de sal ao longo do tempo de experimento. Ambas as curvas foram obtidas na caracterização inicial do experimento de pH 3, mas em todos os outros experimentos o comportamento foi semelhante.

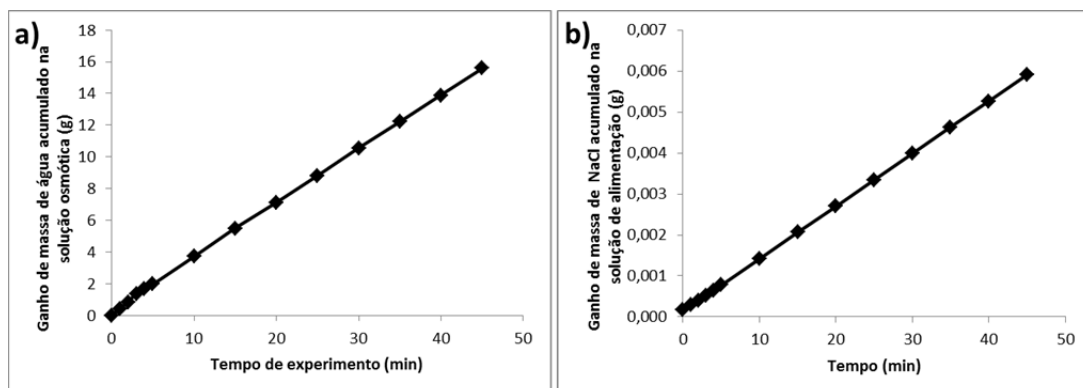


Figura 4.2: (a) Ganho de massa de água acumulado na solução osmótica e (b) ganho de massa de sal acumulado na solução de alimentação ao longo do tempo de experimento.

A Tabela 4.1 traz os resultados de fluxo de água e inverso de soluto obtidos para as caracterizações realizadas em cada valor de pH. Percebe-se um alto valor de desvio padrão para o fluxo inverso de solutos obtido antes e após os testes de remoção de etanol para os experimentos de pH igual a 3 e no “controle”. Essa grande variação está relacionada principalmente às diferenças de desempenho que as amostras de membrana, mesmo de um mesmo tipo e lote, podem apresentar, uma vez que uma pequena área (20 cm^2) é utilizada nos testes. O mesmo se aplica para grandes variações no fluxo de permeado, como observado nos testes para pH 4,5 e 6. A diferença não significativa entre os fluxos observados na caracterização inicial em comparação com os correspondentes na caracterização final evidencia que não houve modificações nas características de separação das membranas.

Tabela 4.1: Fluxo mássico de água (J_a) e Fluxo inverso de sal (J_s) na Caracterização Inicial e Final para cada experimento

pH	Caracterização Inicial		Caracterização Final	
	J_{a_i} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	J_{s_i} ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	J_{a_f} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	J_{s_f} ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
3	$9,89 \pm 0,56$	$7,96 \pm 5,84$	$9,22 \pm 0,81$	$9,40 \pm 6,03$
4,5	$10,70 \pm 1,85$	$8,72 \pm 0,96$	$10,11 \pm 2,06$	$10,00 \pm 0,46$
6	$12,45 \pm 1,50$	$8,06 \pm 0,54$	$11,89 \pm 1,76$	$8,98 \pm 0,07$
7,5	$11,83 \pm 0,56$	$5,67 \pm 0,56$	$12,58 \pm 0,54$	$6,88 \pm 0,16$
controle	$11,34 \pm 1,03$	$6,45 \pm 0,79$	$11,18 \pm 0,96$	$6,41 \pm 1,29$

4.2 Etapa de remoção de etanol

4.2.1 Fluxo permeado e fluxo inverso de soluto

Essa seção apresenta os resultados obtidos na etapa de remoção de etanol na qual se alterou o pH da solução osmótica a cada experimento, mantendo fixo o pH da solução de alimentação. Assim como nas etapas de caracterização, o experimento apresentou instabilidade nos primeiros cinco minutos e em alguns casos apresentou uma pequena mudança de declividade na curva *massa de permeado acumulado x tempo* ao longo do experimento. O fluxo inverso de solutos pôde ser obtido a partir das curvas de calibração para as soluções de alimentação tamponadas e não tamponadas (experimento “controle”), apresentadas na Figura 4.3:

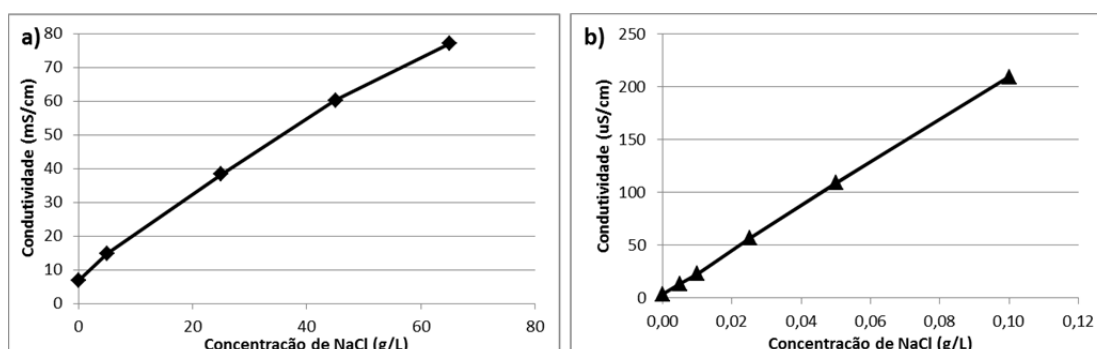


Figura 4.3: Curva de calibração da condutividade em função da concentração de sal para a) Soluções tamponadas e b) Soluções não-tamponadas.

Apesar da aparente tendência a um comportamento quadrático da curva relacionada às soluções tamponadas (Figura 4.3a), a curva apresentou um adequado ajuste linear ($R^2=0,994$), sendo então a calibração adotada. A curva não cruza o eixo das coordenadas no ponto zero devido ao fato da solução ser tamponada em pH 4,5. Essa curva foi utilizada para todos os experimentos exceto o experimento “controle”, mostrado na Figura 4.3b.

Os resultados de fluxo de permeado (J_p), fluxo inverso de soluto (J_s) e a variação de pressão osmótica entre as duas soluções ($\Delta\pi$) podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Fluxo de permeado (J_p), fluxo inverso de soluto (J_s) e diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) para a etapa de remoção de etanol

pH	Remoção de Etanol		
	J_p ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	J_s ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	$\Delta\pi$ (atm)
3	$7,36 \pm 0,02$	$5,87 \pm 0,54$	30
4,5	$6,87 \pm 1,46$	$9,70 \pm 3,79$	27
6	$8,40 \pm 1,20$	$9,91 \pm 1,83$	32
7,5	$8,32 \pm 0,01$	$5,46 \pm 2,24$	31
controle	$8,52 \pm 0,74$	$5,42 \pm 0,91$	27

Assim como nas etapas de caracterização, o fluxo de permeado apresentou um desvio padrão menor em comparação ao fluxo inverso. Assumindo equivalência nas soluções e no sistema de bancada utilizado a cada repetição, esse desvio pode ser explicado considerando diferenças de comportamento de cada amostra de membrana utilizada, uma vez que ela possui área relativamente pequena (20 cm²).

A comparação entre os fluxos de permeado entre cada valor de pH não pode ser obtida diretamente da Tabela 4.2, visto que cada amostra de membrana possui sua própria performance. É necessária então a criação de duas novas variáveis, que normalizam o fluxo de permeado (J_p) e o fluxo inverso de solutos (J_s) de acordo com o fluxo mássico de água (J_{ai}) e o fluxo inverso de solutos (J_{si}) obtido na caracterização inicial da membrana, respectivamente, conforme abaixo:

$$J_{pn} = J_p / J_{ai} \quad (4.1)$$

$$J_{sn} = J_s / J_{si} \quad (4.2)$$

Além da diferença existente entre as amostras, existe também a diferença de pressão osmótica existente nas soluções osmótica e de alimentação para cada experimento devido aos solutos adicionados para o tamponamento das soluções. Isso acarreta numa diferença na força motriz do processo que pode ser significativa.

A variação de pressão osmótica entre as duas soluções ($\Delta\pi$), em atm, foi calculada para cada etapa do experimento (na caracterização da membrana e na remoção de etanol) de acordo com a Equação 2.2, gerando uma nova variável normalizada, $\Delta\pi_n$, que corresponde à divisão entre os valores de $\Delta\pi$ das etapas de remoção de etanol e de caracterização inicial. Os fatores de van't Hoff, de acordo com a teoria de dissociação de eletrólitos, são mostrados na Tabela A2. A Tabela 4.3 apresenta os valores calculados de J_{pn} , J_{sn} e $\Delta\pi_n$ para cada valor de pH:

Tabela 4.3: Fluxo de permeado normalizado (J_{pn}), fluxo de solutos normalizado (J_{sn}) e diferença de pressão osmótica normalizada ($\Delta\pi_n$) na etapa de remoção de etanol para cada experimento

pH	Remoção de Etanol		
	J_{pn}	J_{sn}	$\Delta\pi_n$
3	0,75 ± 0,04	0,98 ± 0,65	0,62
4,5	0,64 ± 0,03	1,10 ± 0,31	0,57
6	0,67 ± 0,02	1,24 ± 0,31	0,66
7,5	0,70 ± 0,03	0,99 ± 0,49	0,64
controle	0,75 ± 0,00	0,84 ± 0,04	0,57

Uma nova relação, $J_{p_n}/\Delta\pi_n$, pode então ser realizada, viabilizando assim uma forma mais adequada de comparação entre os diferentes valores de pH estudados para o fluxo de permeado. A Figura 4.4 apresenta o resultado dessa razão para cada experimento:

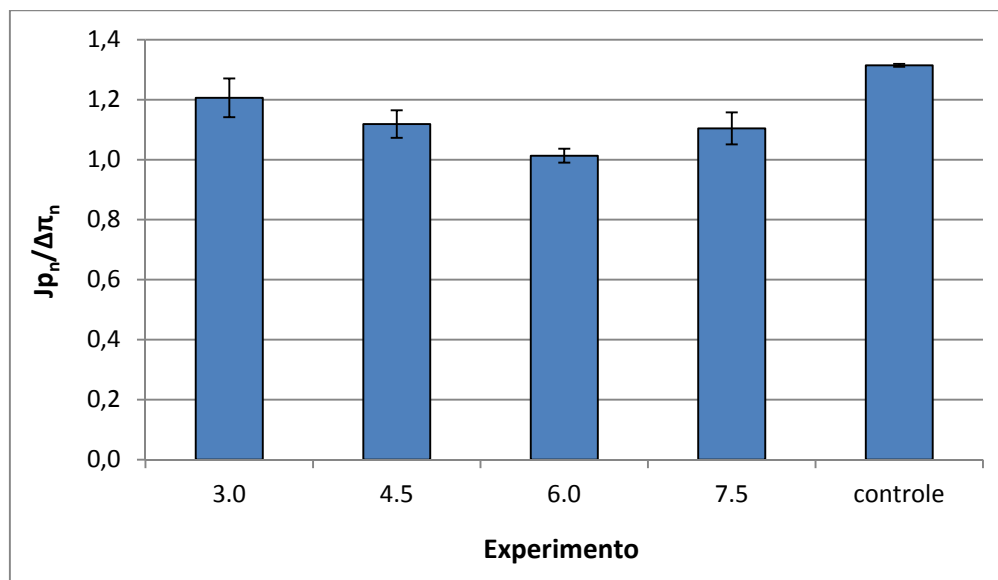


Figura 4.4: Razão $J_{p_n}/\Delta\pi_n$ para cada experimento realizado.

Analisando os resultados normalizados para fluxo permeado, observa-se que o pH tem influência sobre o fluxo permeado do processo. Os experimentos de pH 4,5 e o controle possuem a mesma diferença de pressão osmótica aplicada entre os lados da membrana (Tabela 4.2), por isso esperava-se os mesmos resultados de fluxo normalizado para ambos. No entanto, o sistema não tamponado apresentou um desempenho melhor, evidenciando assim uma possível influência negativa do tamponamento das soluções no rendimento do processo.

Uma segunda comparação, entre os experimentos de pH 3 e pH 6, mostra que apesar de ambos possuírem a mesma diferença de pH entre a solução de alimentação (pH 4,5) e a solução osmótica (diferença de 1,5), eles não demonstraram a mesma tendência nos resultados, sendo que o experimento com pH mais ácido apresentou uma razão $J_{p_n}/\Delta\pi_n$ superior em relação ao de pH 6, apesar deste último possuir maior $\Delta\pi_n$. Além disso, por se situar no limite inferior da região de operação da membrana com relação ao pH (pH 3), a membrana poderia ter sofrido algum tipo de dano, principalmente relacionado à estrutura polimérica do triacetato de celulose, mesmo que o tempo de experimento (3 horas) seria provavelmente insuficiente para tais consequências. Analisando os dados da Tabela 4.1, a qual mostra os resultados de fluxo de permeado na caracterização inicial e final, não há nenhuma evidência de mudanças no fluxo entre a etapa anterior e posterior ao experimento de remoção de etanol, concluindo-se assim que o pH não promoveu alterações significativas na membrana. Dessa forma, a diferença de comportamento observada entre os resultados de fluxo normalizado do pH 3 e do pH 6 tem como possível influência, a diferença de acidez da solução osmótica.

O experimento de pH 7,5, de acordo com a Tabela 4.3, não apresenta o maior valor calculado para $\Delta\pi_n$ por ter sido tamponado com um par ácido/base conjugada diferente dos demais. De acordo com a Figura 4.4, este experimento possui resultados equivalentes

ao experimento de pH 4,5, indicando que ao aproximar o pH do limite superior da faixa de pH suportado pela membrana (pH 8), o efeito provocado é semelhante ao do pH 3.

A Figura 4.5 apresenta os resultados de $J_{s_n}/\Delta\pi_n$ para cada experimento. A grande variabilidade apresentada por cada um dos experimentos tamponados não torna possível uma comparação efetiva entre os resultados obtidos. Como o experimento não tamponado (controle) apresentou baixo desvio frente aos demais, pode-se relacionar os desvios para os diferentes pHs com a presença dos outros solutos do sistema tampão dissolvidos nas soluções, que podem estar afetando a leitura da condutividade elétrica da solução. No entanto, essas variáveis não demonstraram correlação entre elas, visto que o experimento em pH 3 apresenta grandes desvios de J_{si} e J_{sf} nas etapas de caracterização (menor concentração de soluto) e baixo desvio de J_s na etapa de remoção de etanol (maior concentração de soluto), enquanto que os outros experimentos apresentam comportamento inverso. Logo, essa alta variabilidade deve estar relacionada tanto à alta concentração de solutos nas soluções quanto a possíveis alterações na membrana que ocorreram durante a etapa de remoção do etanol.

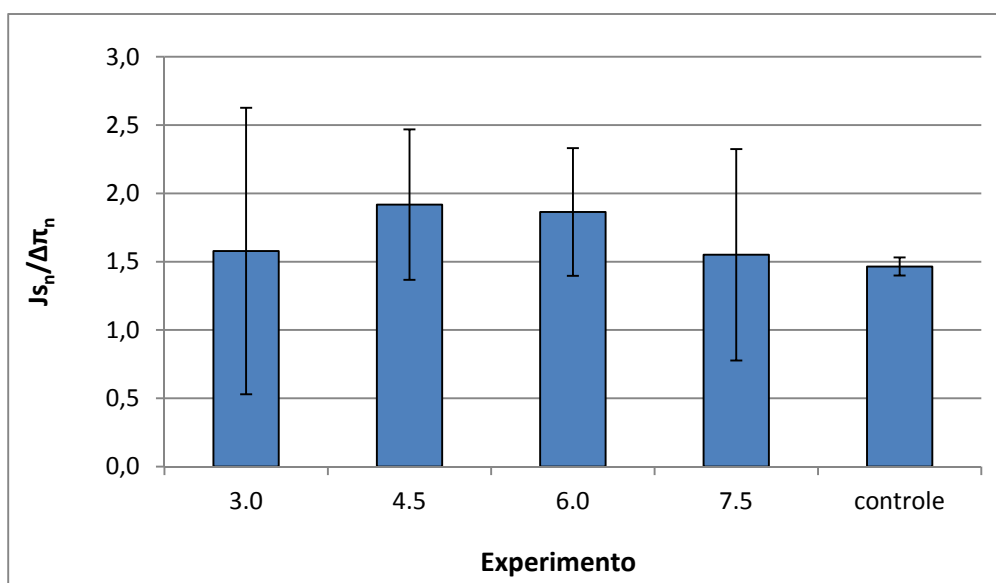


Figura 4.5: Razão $J_{s_n}/\Delta\pi_n$ para cada experimento realizado.

4.2.2 Fluxo de etanol

As análises de HPLC foram realizadas em duplicata para os cinco valores de pH do experimento de remoção de etanol, utilizando amostras recolhidas antes e depois do experimento. A partir desses resultados foi possível calcular o fluxo de etanol da solução de alimentação para a solução osmótica.

A Figura 4.6 apresenta o comportamento padrão dos resultados obtidos pelas análises. Na faixa de tempo entre 6 e 9 minutos ocorre a eluição do sistema tampão utilizado pela solução de alimentação (ácido cítrico/citrato de sódio), exceto no experimento controle onde esse pico não é observado. De acordo com *Hotha et al (2014)*, os dois compostos não podem ser separados por HPLC por possuírem características idênticas em solução, sendo identificados em um único pico. Além disso, percebe-se um comportamento assimétrico nesse mesmo pico, com a formação da cauda, seguida por

uma descida acentuada e perpendicular ao eixo das abscissas. Essa assimetria pode estar relacionada a problemas na retenção do composto, provavelmente associada à interação entre a fase móvel (água) e o sistema ácido cítrico/citrato de sódio. Não foram feitas análises quantitativas desses compostos durante este trabalho, diminuindo dessa forma os efeitos descritos acima. No entanto uma avaliação do fluxo da solução tampão no sistema poderá ser útil em trabalhos futuros.

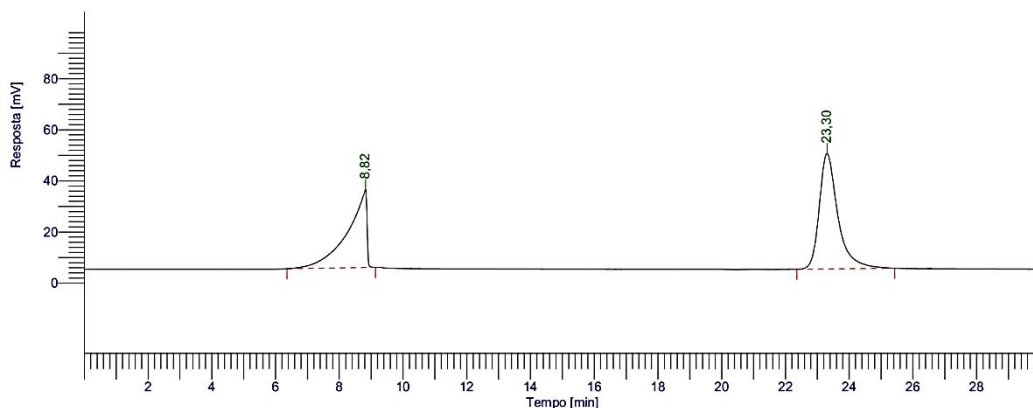


Figura 4.6: Curva de HPLC para a amostra de pH=3, antes do início do experimento.

Além disso, observa-se que próximo a 23 minutos ocorre a eluição do etanol, onde a composição pode ser calculada através de uma curva de calibração linear, onde a variável dependente é equivalente à área do pico associado ao etanol e a variável independente é a concentração de etanol utilizada em cada ponto da calibração. Como foi necessário diluir a amostra cinco vezes para as análises, essa compensação deve ser feita a fim de se obter a concentração real de etanol na amostra.

Pelas mesmas razões apresentadas em relação ao fluxo de permeado, o fluxo de etanol foi normalizado pela diferença de pressão osmótica existente entre as soluções de alimentação e osmótica, para cada experimento. A Figura 4.7 apresenta os valores obtidos para a razão entre fluxo de etanol e a diferença de pressão osmótica.

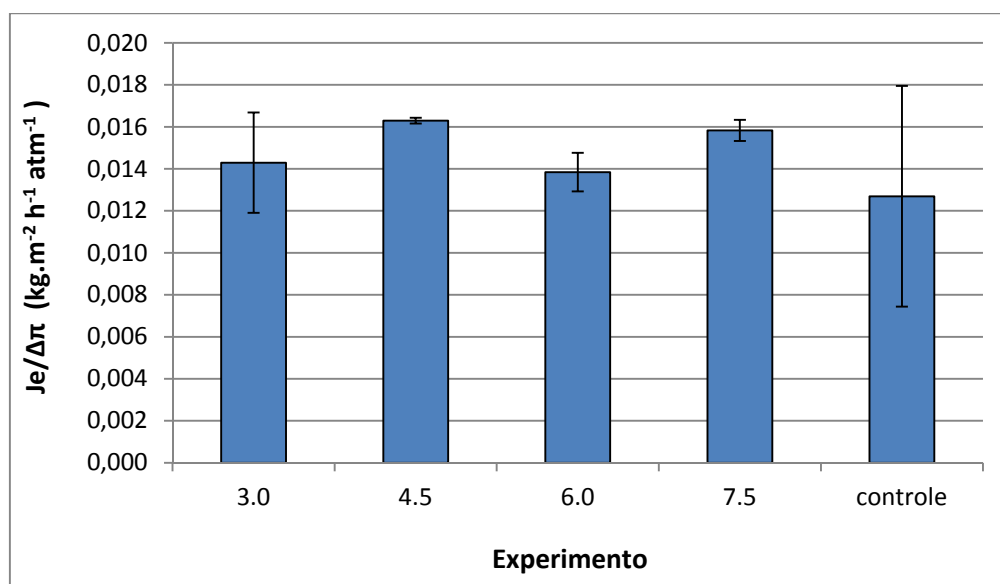


Figura 4.7: Fluxo de etanol (J_e) na etapa de remoção de etanol para cada experimento realizado.

Em comparação com o experimento controle, observa-se que o pH teve influência sobre o fluxo de etanol do processo, mas devido à grande variabilidade nos resultados obtidos pelos experimentos de pH 3,0 e o controle, a comparação desses com os demais experimentos se inviabiliza, sendo necessário realizar triplicatas dos experimentos para uma melhor análise. Os experimentos em diferentes pHs apresentaram comportamento semelhante aos resultados obtidos pela análise do fluxo de permeado. Assim como no fluxo permeado normalizado, os experimentos de pH 4,5 e pH 7,5 apresentaram fluxos de etanol maiores do que o de pH 6,0.

4.2.3 Caracterização da membrana por FTIR

As membranas de CTA utilizadas em cada experimento foram analisadas através da técnica de FTIR. A Figura 4.8 mostra os espectrogramas de transmitância para a camada seletiva da membrana utilizada nos diferentes experimentos.

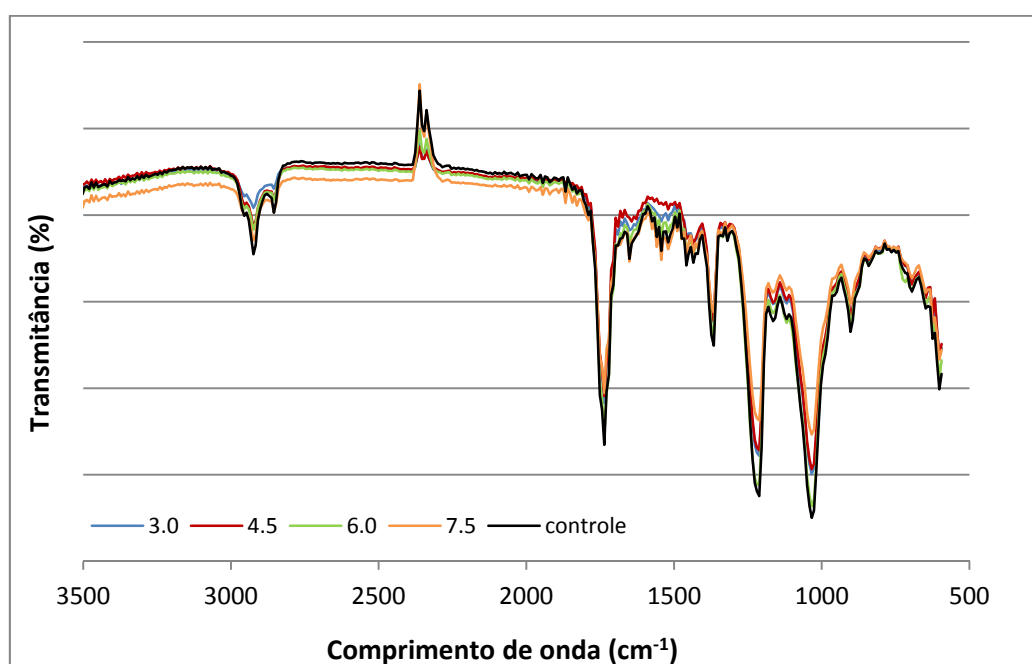


Figura 4.8: Espectro de FTIR da camada seletiva da membrana CTA para cada experimento realizado.

A camada seletiva da membrana apresenta um pico próximo a 1730 cm⁻¹ correspondente ao estiramento das ligações C=O; um pico na faixa de 1360 cm⁻¹ que corresponde ao grupamento -CH₃; na faixa próxima a 1200 cm⁻¹ ocorre o estiramento do grupo C-C-O, enquanto que na região de 1000 cm⁻¹ se observam as ligações C-O. O pico em torno de 2300 cm⁻¹, com sentido contrário ao normal, é devido à interferência do CO₂ presente no ambiente. Os picos observados na região de comprimento de onda de 3000 cm⁻¹ estão relacionados com estiramentos C-H em compostos alifáticos (Kijchavengkul, Auras e Rubino, 2008).

Na Figura 4.9 estão apresentados os espectrogramas de transmitância para a camada suporte da membrana utilizada nos diferentes experimentos.

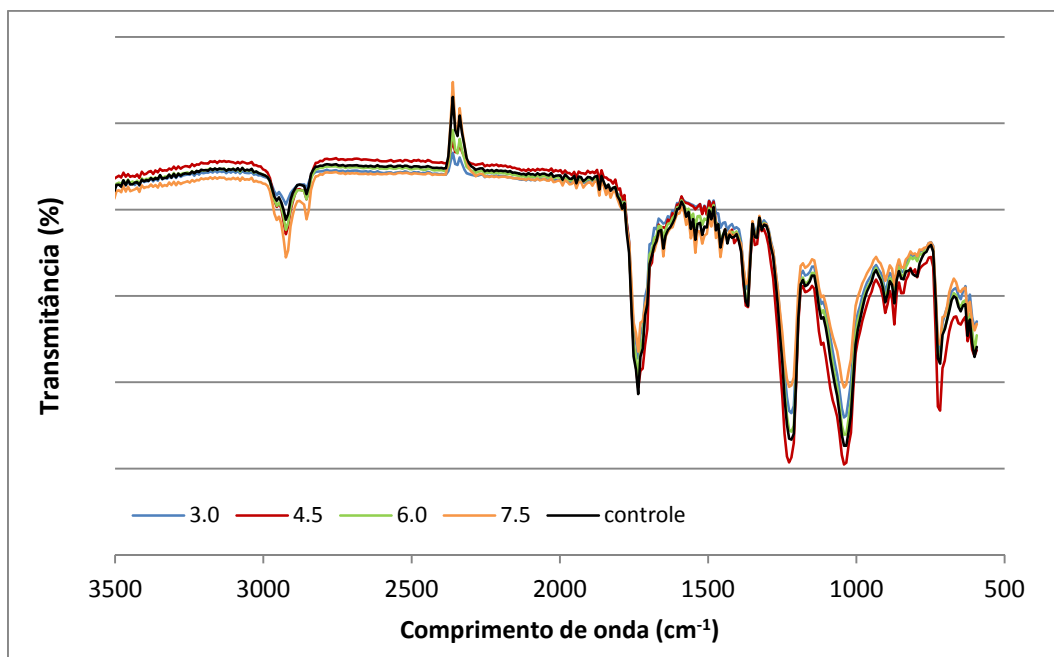


Figura 4.9: Espectro de FTIR da camada suporte da membrana CTA para cada experimento realizado.

A camada suporte apresenta os mesmos estiramentos apresentados na camada seletiva, adicionando a essa um pico na região de 700 cm^{-1} que pode ser associado a grupos $-\text{CH}_2$, ou grupamentos substituintes ao benzeno (Kijchavengkul, Auras e Rubino, 2008). Como não se conhece a real estrutura do poliéster constituinte da camada suporte, não é possível ter certeza sobre a correspondência desse pico.

A análise dos espectrogramas mostra que, comparando com aqueles do controle, os diferentes valores de pH afetaram de certa forma a intensidade dos picos observados, mas não existe uma correlação entre a intensidade e o valor de pH. As diferenças observadas nos resultados apresentados para fluxo permeado e fluxo de etanol, isto é, maiores valores de fluxo normalizado para valores de pH mais próximos aos limites suportados pela membrana, não foi observado nas análises de FTIR.

5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Os experimentos e análises realizados neste trabalho efetuaram uma comparação entre os resultados obtidos na remoção de etanol avaliando diferentes valores de pH para a solução osmótica. Algumas alterações foram necessárias no decorrer dos experimentos, devido a dificuldades encontradas na fase experimental. Por exemplo, a análise para membranas do tipo TFC foi interrompida devido a limitações no seu desempenho.

A fase de preparação das soluções tampão foi o desafio inicial do trabalho, pois necessitou uma intensa pesquisa para a escolha do melhor sistema para a faixa de pH trabalhada. Por ter sido usada uma extensa faixa de pH, não foi possível utilizar o mesmo sistema ácido/base conjugada para todos os experimentos, o que pode ter influenciado nos resultados observados para a solução de pH 7,5.

Observou-se que a variável que causa maiores problemas para avaliação é o fluxo inverso de soluto, visto que ele apresentou uma grande variação nos resultados quando comparadas as duplicatas. A leitura da condutividade elétrica da solução associada à alta concentração de solutos e as diferenças no desempenho hidráulico de cada amostra utilizada podem ser causas de erro experimental que levam à grande variabilidade dos fluxos.

A comparação entre os fluxos de permeado normalizados (J_{p_n}) entre cada experimento foi prejudicada pela diferença de pressão osmótica existente entre cada valor de pH. A normalização dos dados para a variável $\Delta\pi$ foi utilizada com êxito, embora o ideal fosse a comparação entre dados com força motriz semelhante. A partir da razão entre fluxo de permeado e diferença de pressão osmótica, concluiu-se que os experimentos tamponados apresentaram desempenho diferente daquele não tamponado (controle). Além disso, verificou-se uma diferença de resultados entre o experimento controle e o experimento de pH 4,5, o que não era esperado, pois ambos possuem a mesma força motriz, comprovando, dessa forma, a influência do tamponamento das soluções no fluxo de permeado. Entre os experimentos tamponados, os experimentos com solução osmótica mais ácida mostraram uma tendência de melhor desempenho, principalmente nos sistemas tampão ácido cítrico/citrato de sódio.

Com relação ao fluxo de etanol, observou-se que devido à grande variabilidade dos experimentos de pH 3 e o controle, estes não puderam ser comparados efetivamente. No entanto, o experimento de pH 4,5 demonstrou maiores valores da razão $J_e/\Delta\pi$ comparados ao experimento de pH 6, o que foi coerente com os resultados obtidos para o fluxo de permeado.

As análises de FTIR foram realizadas para avaliar possíveis alterações na estrutura polimérica da membrana. Os resultados obtidos por FTIR provaram que não existe diferença significativa nos picos gerados em cada comprimento de onda para os diferentes experimentos. A camada seletiva a camada suporte apresentaram os mesmos picos, exceto um pico na região de 700 cm^{-1} para a camada suporte, que pode ser associado a grupos $-\text{CH}_2$, ou grupamentos substituintes ao benzeno, dependendo da estrutura do poliéster da camada suporte.

Com base nos resultados obtidos neste estudo, para trabalhos futuros sugere-se:

- a realização de análises de potencial zeta para verificar possíveis alterações na carga superficial da membrana, impactando a distribuição espacial e a concentração dos solutos dissolvidos na interface membrana-solução;
- a realização de triplicatas para cada experimento para uma maior consolidação dos dados experimentais;
- uma nova série de experimentos, na qual se utiliza a solução de alimentação tamponada em pH 4,5 e solução osmótica sem tamponamento, para esclarecer a influência da alta concentração de solutos dissolvidos no processo;
- sintetizar novas membranas para remoção de etanol por osmose direta a fim de melhorar o desempenho do processo;
- outros sistemas de solução tampão podem ser utilizados para cada valor de pH a fim de se descobrir a real influência desses compostos nos resultados obtidos.

6 Referências

Alnaizy, R.; Aidan, A.; Qasim, M. Copper sulfate as draw solute in forward osmosis desalination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 424-430, 9// 2013. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713000675> >.

Baker, B. **Global Ethanol Production Will Rise to Over 90 Billion Litres in 2014**: Global Renewable Fuels Alliance 2014.

Bhutto, A. W. et al. Perspectives for the production of ethanol from lignocellulosic feedstock – A case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 95, n. 0, p. 184-193, 5/15/ 2015. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615002188> >.

Brányik, T. et al. A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 4, p. 493-506, 2// 2012. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877411005140> >.

Carpintero-Tepole, V. et al. Microfiltration of concentrated milk protein dispersions: The role of pH and minerals on the performance of silicon nitride microsieves. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, Part 1, p. 827-833, 12// 2014. ISSN 0023-6438. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643814004253> >.

Catarino, M.; Mendes, A. Non-alcoholic beer—A new industrial process. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 3, p. 342-351, 6/24/ 2011. ISSN 1383-5866. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611001705> >.

Cath, T. Y.; Childress, A. E.; Elimelech, M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. **Journal of Membrane Science**, v. 281, n. 1–2, p. 70-87, 9/15/ 2006. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738806003838> >.

Cath, T. Y. et al. Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space: Part I. Direct osmotic concentration as pretreatment for reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 257, n. 1–2, p. 85-98, 7/15/ 2005. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738804008439> >.

Delgrossi Barros, T. **Etanol lignocelulósico**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica: EMBRAPA 2015.

Demirbas, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 1, p. 1-18, 2// 2007. ISSN 0360-1285. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128506000256> >.

Dong, H. et al. Effect of pH on floc properties and membrane fouling in coagulation – Ultrafiltration process with ferric chloride and polyferric chloride. **Chemosphere**, v. 130, n. 0, p. 90-97, 7// 2015. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515002726> >.

Ge, Q.; Ling, M.; Chung, T.-S. Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future. **Journal of Membrane Science**, v. 442, n. 0, p. 225-237, 9/1/ 2013. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738813002494> >.

Hotha, K. , Patel, T. , Roychowdhury, S. and Subramanian, V. (2014) Development of Better-Quality Assay Method for the Citric Acid and Sodium Citrate in Ophthalmic/Oral Solutions and Their Application to Deformulation Studies. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 1249-1260

Hwang, K.-J.; Ku, C.-Y. Model development for estimating microfiltration performance of bio-ethanol fermentation broth. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1233-1240, 7// 2014. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014000029> >.

Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. **Polymer Testing**, v. 27, n. 1, p. 55-60, 2// 2008. ISSN 0142-9418. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014294180700133X> >.

Kirin. Global Beer Production by Country in 2013. http://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2014/0808_01.html, 2014. Acesso em: 12/06/2015 09:59.

Licht, F. O. **Global Annual Ethanol Production Forecast: Global Renewable Fuels Alliance 2013**.

McCutcheon, J. R.; Elimelech, M. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1–2, p. 237-247, 11/1/ 2006. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738806005072> >.

Mukamal, K. J.; Rimm, E. B. Alcohol consumption: risks and benefits. **Current Atherosclerosis Reports**, United States, v. 10, n. 6, p. 536-543, 2008. ISSN 1534-6242. Disponível em: < [http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=mdc&AN=18937903\(=pt-br&site=ehost-live](http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=mdc&AN=18937903(=pt-br&site=ehost-live) >.

Nguyen, T. P. N. et al. Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis. **Journal of Membrane Science**,

v. 433, n. 0, p. 49-59, 4/15/ 2013. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738813000549> >.

Ojeda, K.; Sánchez, E.; Kafarov, V. Sustainable ethanol production from lignocellulosic biomass – Application of exergy analysis. **Energy**, v. 36, n. 4, p. 2119-2128, 4// 2011. ISSN 0360-5442. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544210004536> >.

Overington, A. R.; Wong, M.; Harrison, J. A. Effect of feed pH and non-volatile dairy components on flavour concentration by pervaporation. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 1, p. 60-70, 11// 2011. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877411003013> >.

Petrotos, K. B.; Lazarides, H. N. Osmotic concentration of liquid foods. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 2–3, p. 201-206, 8// 2001. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877400002223> >.

Ren, J.; McCutcheon, J. R. A new commercial thin film composite membrane for forward osmosis. **Desalination**, v. 343, n. 0, p. 187-193, 6/16/ 2014. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916413005511> >.

RFA. How Ethanol is Made. <http://www.ethanolrfa.org/pages/how-ethanol-is-made>, 2015. Acesso em: 12/06/2015 09:49.

Sant’Anna, V.; Marczak, L. D. F.; Tessaro, I. C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 3, p. 483-489, 8// 2012. ISSN 0260-8774. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877412000520> >.

Sasaki, K. et al. Mechanical milling and membrane separation for increased ethanol production during simultaneous saccharification and co-fermentation of rice straw by xylose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae*. **Bioresource Technology**, v. 185, n. 0, p. 263-268, 6// 2015. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852415003089> >.

Shields, S.; Boopathy, R. Ethanol production from lignocellulosic biomass of energy cane. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 1, p. 142-146, 1// 2011. ISSN 0964-8305. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096483051000185X> >.

Somerville, C. et al. Feedstocks for Lignocellulosic Biofuels. **Science**, v. 329, n. 5993, p. 790-792, 2010. Disponível em: < <http://www.sciencemag.org/content/329/5993/790.abstract> >.

Sukitpaneenit, P.; Chung, T.-S. Fabrication and use of hollow fiber thin film composite membranes for ethanol dehydration. **Journal of Membrane Science**, v.

450, n. 0, p. 124-137, 1/15/ 2014. ISSN 0376-7388. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881300714X> >.

Zhang, X. et al. A novel ethanol dehydration process by forward osmosis. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, n. 0, p. 397-404, 10// 2013. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713010255> >.

Apêndice A

Tabela A1: Valores de pKa para as soluções tampão utilizadas nos experimentos

<i>Tampão</i>	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
Ácido cítrico/citrato de sódio *	3,09	4,75	5,41
Ácido clorídrico/TRIS **	8,12	-	-

* Dawson, R.M.C. et al., *Data for Biochemical Research*, Oxford, Clarendon Press, 1959

** <http://www.cytographica.com/lab/HHTris.html>

Tabela A2: Valores de fator de van't Hoff (i) para os componentes das soluções utilizadas nos experimentos.

<i>Componente</i>	<i>Fator de van't Hoff (i)</i>
Cloreto de sódio	2
Etanol	1
Citrato de sódio	4
Ácido cítrico	1
Ácido clorídrico	2
TRIS	1