



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



Estudo da remoção de etanol de uma solução por osmose inversa

Autor: Gabriel dos Santos da Silveira

Orientadora: Prof^a Dr^a Aline Schiling Cassini

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Debora Jung Luvizetto Faccin

Porto Alegre, janeiro de 02

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Processo Fermentativo	2
2.1.1 Introdução ao processo fermentativo	2
2.1.2 Fermentação alcoólica descontínua	3
2.1.3 Características desejáveis dos microrganismos e do meio de cultura	4
2.1.4 Introdução à cinética dos processos fermentativos	5
2.2 Processos de Separação por membranas	6
2.2.1 Introdução aos processos de separação por membranas	6
2.2.2 Principais definições para os processos de separação por membranas	8
2.2.3 Métodos de operação	11
2.2.4 Osmose inversa	13
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Fermentação	15
3.1.1 Meio de cultivo	15
3.1.2 Preparo do inóculo	15
3.1.3 Esterilização do meio de cultivo em autoclave	15
3.1.4 Fermentação alcoólica em biorreator	15
3.1.5 Clarificação do caldo fermentado	16
3.2 Membranas	16
3.2.1 Solução teste	16
3.2.2 Membrana de osmose inversa	16
3.2.3 Sistema	17
3.2.4 Metodologia experimental	18
3.3 Métodos Analíticos	20
3.3.1 Determinação da concentração de etanol e substrato	20
3.3.2 Medidas de pH	20

4	Resultados e Discussões	21
4.1	Fermentação	21
4.2	Membranas	22
4.2.1	Caracterização inicial da membrana de osmose inversa	22
4.2.2	Caldo fermentado	23
4.2.3	Solução sintética de etanol	24
5	Conclusões e Sugestões	28
5.1	Conclusões	28
5.2	Sugestões	29
6	Referências	30
	Apêndice A – Dados Experimentais	31
	Apêndice B – Balanço de massa global	40
	Apêndice C – Fotos	42

Agradecimentos

Às minhas orientadoras Aline Schiling Cassini e Débora Jung Luvizetto Faccin pelo apoio e conhecimento transmitidos durante a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Marco Antônio Záchia Ayub do ICTA/UFRGS e à Prof.^a Isabel Tessaro, do LASEM/UFRGS, pela disponibilização dos laboratórios, equipamentos e materiais necessários à realização deste trabalho.

Aos meus orientadores como bolsista de iniciação científica Prof.^a Isabel Tessaro, Camila Baldasso e Maurício Kipper, pelas oportunidades de crescimento.

À Lilian Hickert, pela paciência e colaboração nos experimentos realizados no ICTA.

Aos colegas de trabalho da área de Processo da filial Águas Claras do Sul da AmBev, pelo incentivo, conhecimento transmitido e compreensão.

Aos meus colegas e futuros engenheiros pelos momentos de estudo, alegria e descontração durante esta longa caminhada.

Aos meus pais, Valdir e Dilce Mara, e a minha família pelo carinho e apoio recebido durante esta etapa de minha vida.

E, finalmente, à UFRGS e aos seus professores e funcionários, que possibilitaram a realização de um sonho.

Resumo

A remoção de etanol de soluções alcoólicas demonstra-se necessária em diversas situações, pois este é um agente inibitório para crescimento de microrganismos, mesmo para os microrganismos produtores, afetando a eficiência dos bioprocessos; além disso, faz-se necessária também para a produção de bebidas alcoólicas, como cervejas e vinhos, com baixo teor alcoólico. A aplicação de processos de separação por membranas mostra-se uma boa alternativa para tal finalidade. No presente trabalho, procurou-se avaliar a remoção de etanol de soluções alcoólicas utilizando o processo de separação por membranas de osmose inversa. Para isso, realizaram-se experimentos com dois diferentes métodos de operação: batelada com recirculação e batelada com recirculação associado à diafiltração. Duas soluções testes para os experimentos foram avaliadas: caldo fermentado de um cultivo em batelada com a levedura *S. cerevisiae* em um biorreator do tipo tanque agitado de 4 L durante 30 h e uma solução sintética de etanol com concentração de 10% (v/v). Através dos experimentos de batelada com recirculação verificou-se que a membrana de osmose inversa foi capaz concentrar a solução alcoólica no tanque de alimentação e, aplicando o método de batelada com recirculação associado à diafiltração, foi capaz de promover a remoção do etanol do tanque de alimentação.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação de um processo fermentativo industrial (SCHIMIDELL <i>et al.</i> , 2001)	3
Figura 2: Curvas de ajuste dos resultados de uma experiência de fermentação. X, P e S são as concentrações de microrganismo, do produto e do substrato no meio, respectivamente (adaptado de Schimidell <i>et al.</i> , 2001)	5
Figura 3: Representação de um sistema de duas fases separadas por uma membrana (adaptado de MULDER, 1996)	6
Figura 4: Ilustração da estrutura de membranas isotrópicas (HEBERT <i>et al.</i> , 2006).....	7
Figura 5: Ilustração da estrutura de membranas anisotrópicas (HEBERT <i>et al.</i> , 2006).....	7
Figura 6: Representação do fenômeno de polarização por concentração (adaptado de Mulder, 1996)	10
Figura 7: Representação esquemática de um sistema de PSM em reciclo total.	12
Figura 8: Representação esquemática de um sistema de PSM em batelada com recirculação.	12
Figura 9: Representação esquemática de um sistema de PSM em batelada com recirculação associado à diafiltração.	13
Figura 10: Representação esquemática de um sistema de osmose inversa frente à aplicação de pressão (adaptado de MULDER, 1996).....	13
Figura 11: Desenho explicativo de um módulo de membrana espiral (fonte: Internet). Erro! Indicador não definido.	
Figura 12: Representação do sistema de osmose inversa de bancada utilizado no experimentos.....	17
Figura 13: Resultados do acompanhamento da concentração de substrato e etanol durante a fermentação alcoólica no biorreator 1. Os pontos experimentais foram unidos por uma curva para melhor visualização.	21
Figura 14: Resultados do acompanhamento da concentração de substrato e etanol durante a fermentação alcoólica no bioreator 2. Os pontos experimentais foram unidos por uma curva para melhor visualização.	21
Figura 15: Caracterização inicial da membrana através do fluxo de permeado versus pressão transmembrana (permeabilidade hidráulica).	22
Figura 16: Caracterização inicial, após o caldo fermentado e após a limpeza padrão da membrana com água destilada.	23
Figura 17: Medidas de fluxo permeado durante os experimentos de batelada com recirculação e batelada com recirculação associado à diafiltração. Pressão de operação fixada em 5 kgf.cm^{-2}	24
Figura 18: Medidas de fluxo permeado durante a repetição dos experimentos de batelada com recirculação e batelada com recirculação associado à diafiltração. Pressão de operação fixada em 5 kgf.cm^{-2}	24

Figura 19: Caracterização antes, após experimento e após a limpeza padrão da membrana em um dos experimentos de batelada com recirculação (experimento de repetição).	26
Figura 20: Caracterização antes, após experimento e após a limpeza padrão da membrana em um dos experimentos de batelada com recirculação associado à diafiltração (experimento de repetição).	26
Figura 21: Foto de um dos biorreatores utilizados nos experimentos de fermentação.	42
Figura 22: Foto dos biorreatores utilizados nos experimentos de fermentação.	42
Figura 23: Foto do sistema de osmose inversa de bancada utilizado.	43
Figura 24: Foto do experimento de batelada com recirculação do caldo fermentado.	43

Lista de Tabelas

Tabela 1: Concentrações de nutrientes no meio de cultura para uma adequada fermentação alcoólica (adaptado de Schimidell <i>et. al</i> , 2001).....	4
Tabela 2: Faixa de pressão utilizada e tamanho de poro em membranas porosas (adaptado de MULDER, 1996).	7
Tabela 3: Força motriz e tipos de materiais retidos em diferentes PSM (adaptado de Mulder, 1996).	8
Tabela 4: Resultados das análises em HPLC das concentrações de substrato e etanol em função do tempo nos dois biorreatores utilizados.....	31
Tabela 5: Dados da caracterização inicial da membrana com água destilada.....	31
Tabela 6: Dados da caracterização da membrana após o experimento com caldo fermentado.....	32
Tabela 7: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica da membrana. ..	32
Tabela 8: Dados do primeiro experimento de batelada com recirculação.....	33
Tabela 9: Dados da caracterização da membrana após o primeiro experimento de batelada com recirculação.	33
Tabela 10: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica.	34
Tabela 11: Dados do primeiro experimento de batelada com recirculação associado à diafiltração.....	34
Tabela 12: Dados da caracterização da membrana após o primeiro experimento de batelada com recirculação associado à diafiltração.	35
Tabela 13: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica.	35
Tabela 14: Dados do segundo experimento de batelada com recirculação.....	36
Tabela 15: Dados da caracterização da membrana após o segundo experimento de batelada com recirculação.	36
Tabela 16: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica.	37
Tabela 17: Dados do segundo experimento de batelada com recirculação associado à diafiltração.....	37
Tabela 18: Dados da caracterização da membrana após o segundo experimento de batelada com recirculação associado à diafiltração.	38
Tabela 19: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica.	38
Tabela 20: Dados das caracterizações realizadas.....	39
Tabela 21: Dados da concentração de etanol.	40
Tabela 22: Dados dos volumes de solução.	40

Lista de Símbolos

J_p	Fluxo de permeado
A	Área de permeação
dV/dt	Taxa de variação do volume no tempo
μ	Viscosidade
R_m	Resistência da membrana
L_p	Permeabilidade hidráulica
R	Retenção
R_{obs}	Retenção observada
C_a	Concentração de soluto na alimentação
C_p	Concentração de soluto no permeado
α	fator de separação
y_A	fração de A no permeado
y_B	fração de B no permeado
x_A	fração de A na alimentação
x_B	fração de B na alimentação
C_m	Concentração de soluto na superfície da membrana
ΔP	Diferença de pressão transmembrana
$\Delta \pi$	Diferença de pressão osmótica entre a alimentação e o permeado
X	Concentração de microrganismo
P	Concentração de produto
S	Concentração de Substrato

Lista de Abreviaturas e Siglas

<i>PSM</i>	Processo(s) de Separação por Membrana(s)
<i>MF</i>	Microfiltração
<i>UF</i>	Ultrafiltração
<i>NF</i>	Nanofiltração
<i>OI</i>	Osmose Inversa
<i>ED</i>	Eletrodialise
<i>PV</i>	Pervaporação
<i>MM</i>	Massa Molar

1 Introdução

A utilização de processos de separação por membranas (PSM) ganha força no cenário mundial a cada ano. Países desenvolvidos incentivam e utilizam tais processos em diversas áreas devido às vantagens destes. O desenvolvimento destes processos possui grande importância econômica e ambiental visto que tais processos possuem elevada seletividade e economia de energia sendo aplicados desde a obtenção de produtos até tratamento final de efluentes.

Dentre os PSM, a osmose inversa é um dos processos de maior destaque. Isso se deve a sua vasta utilização em indústrias, principalmente com o objetivo de dessalinização de águas para reutilização no processo industrial e obtenção de água ultra pura. Há, entretanto, uma carência de estudos da aplicação de osmose inversa com finalidade contrária a estas aplicações citadas.

Um estudo interessante é a remoção de etanol de soluções, uma vez que mostra-se necessária em diversas situações. Uma alternativa para a remoção de etanol faz-se necessária em produção de bebidas com baixo teor alcoólico como, por exemplo, cervejas e vinhos. Os processos clássicos de remoção do etanol destes produtos afetam a sua qualidade devido à aplicação de temperaturas elevadas para a remoção do etanol, afetando os compostos termolábeis do produto e assim alterando o seu sabor. Para tal finalidade a aplicação de processos de separação por membranas torna-se uma boa alternativa, visto que o processo de separação ocorre em temperaturas brandas. Outra aplicação desejada seria a remoção de etanol durante o processo de fermentação alcoólica. O etanol é um agente inibitório para crescimento de microrganismos, mesmo para os microrganismos produtores, e concentrações acima de 5% já podem afetar o crescimento diminuindo a eficiência do bioprocessamento como, por exemplo, na produção de etanol combustível.

Sendo assim, o presente trabalho possui como objetivo a remoção de etanol de uma solução alcoólica utilizando o processo de separação por membrana de osmose inversa.

O trabalho apresenta, portanto, o estudo da aplicação de dois métodos de operação de processos de separação por membranas com a finalidade de avaliar o comportamento da solução alcoólica quando tratada por osmose inversa. Os métodos de operação utilizados são: batelada com recirculação e batelada com recirculação associado à diafiltração. O primeiro método é utilizado para avaliar se a membrana de osmose inversa é capaz de reter o etanol e, assim, concentrar a solução; o segundo é utilizado para avaliar a capacidade de remoção do etanol da solução utilizando a membrana de osmose inversa.

Desta forma, o trabalho também apresenta uma revisão bibliográfica sobre os processos de separação por membrana. A revisão bibliográfica trata ainda sobre processos fermentativos, visto que foi proposto utilizar como solução teste o caldo fermentado de uma fermentação alcoólica com *Saccharomyces cerevisiae* como agente de fermentação.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica e os fundamentos teóricos sobre as características de processos fermentativos e sobre os processos de separação por membranas com foco em osmose inversa. Para facilitar a compreensão, a revisão bibliográfica foi dividida em dois tópicos: processo fermentativo e processos de separação por membranas.

2.1 Processo Fermentativo

Nesta seção são apresentadas fundamentos com base em Schimidell *et al*, 2001-a, 2001-b, 2001-c.

2.1.1. Introdução ao processo fermentativo

A fermentação é dominada pelo homem desde a antiguidade. Há registros que sumérios e babilônios produziam bebidas alcoólicas pela fermentação de cereais antes de 6000 a.C. Egípcios fabricavam pão por volta de 2000 a.C. Mesmo que tais povos não soubessem que a fermentação era causada pela existência de microrganismos, os produtos de tal processo eram apreciados.

A existência de microrganismos foi descrita pela primeira vez por Antonie van Leewenhoek no século 17, ao observar uma amostra de cerveja artesanal em fermentação. Em 1863, Louis Pasteur provou que a causa da fermentação era pela existência destes microrganismos. Anos antes, em 1815, Gay-Lussac havia formulado a estequiometria da fermentação de carboidratos com experimentos de fermentação de hexoses.

Por tal histórico, é atribuído à fermentação o título de precursora do uso da biotecnologia. Campo que cresce a cada ano.

O objetivo primordial da biotecnologia é a obtenção de produtos metabólicos através do processamento biológico. Entende-se por processo biológico, todo sistema reacional envolvendo seres vivos. E, denominam-se *processos fermentativos* os processos biológicos que têm aplicação industrial (RECH, 2011).

Os processos fermentativos possuem diversas aplicações industriais, tais como produção de ácidos (ácido cítrico, ácido láctico, entre outros), produção de solventes (butanol, acetona, isopropanol, entre outros), produção de antibióticos como a penicilina além de produção de microrganismos. Entre as aplicações, destacam-se a produção de bebidas alcoólicas como cervejas e vinhos e a produção de etanol.

As etapas do processo fermentativo dividem-se em: preparo do substrato, fermentação e remoção do produto. Cada etapa exige uma condição ótima para produção do produto.

A etapa de remoção do produto por vezes se torna fundamental para o processo. Na produção de etanol por via fermentativa, o produto tem caráter inibitório ao microrganismo levando a baixas conversões de substrato em etanol (LEWANDOWICZ et al, 2011). Então, faz-se necessário a remoção do etanol do meio de cultivo.

2.1.2. Fermentação alcoólica descontínua

A fermentação alcoólica descontínua é amplamente utilizada na produção de bebidas alcoólicas e etanol. Tal fermentação é um método em batelada.

No instante inicial a solução nutriente esterilizada, que se encontra no fermentador, é inoculada com microrganismos e incubada, de modo a permitir que a fermentação ocorra sob condições ótimas. No decorrer do processo fermentativo nada é adicionado.

Industrialmente, a fermentação alcoólica descontínua segue uma série de etapas (Figura 1) até a produção do produto desejado. Inicialmente é feita a seleção do microrganismo, o agente fermentativo, e preparo do inóculo em escala laboratorial. Esta etapa laboratorial visa à ativação e seleção dos melhores microrganismos para a produção do produto desejado. Grandes empresas possuem centros especializados na seleção e modificação de microrganismos para a otimização do processo. O preparo do inóculo na etapa industrial tem como objetivo a ambientação do microrganismo com o meio de cultura e a multiplicação celular, garantindo que o inóculo tenha capacidade de fermentar o volume necessário em tempo hábil. Então, o meio de cultura selecionado já esterilizado e no fermentador (biorreator) é inoculado com o volume de inóculo necessário para a fermentação. Após a fermentação, faz-se necessário a separação do produto. Inicialmente, os microrganismos são removidos do caldo fermentado que, por sua vez, é tratado para obtenção do produto. O volume restante é reaproveitado ou segue para etapa de tratamento de efluentes.

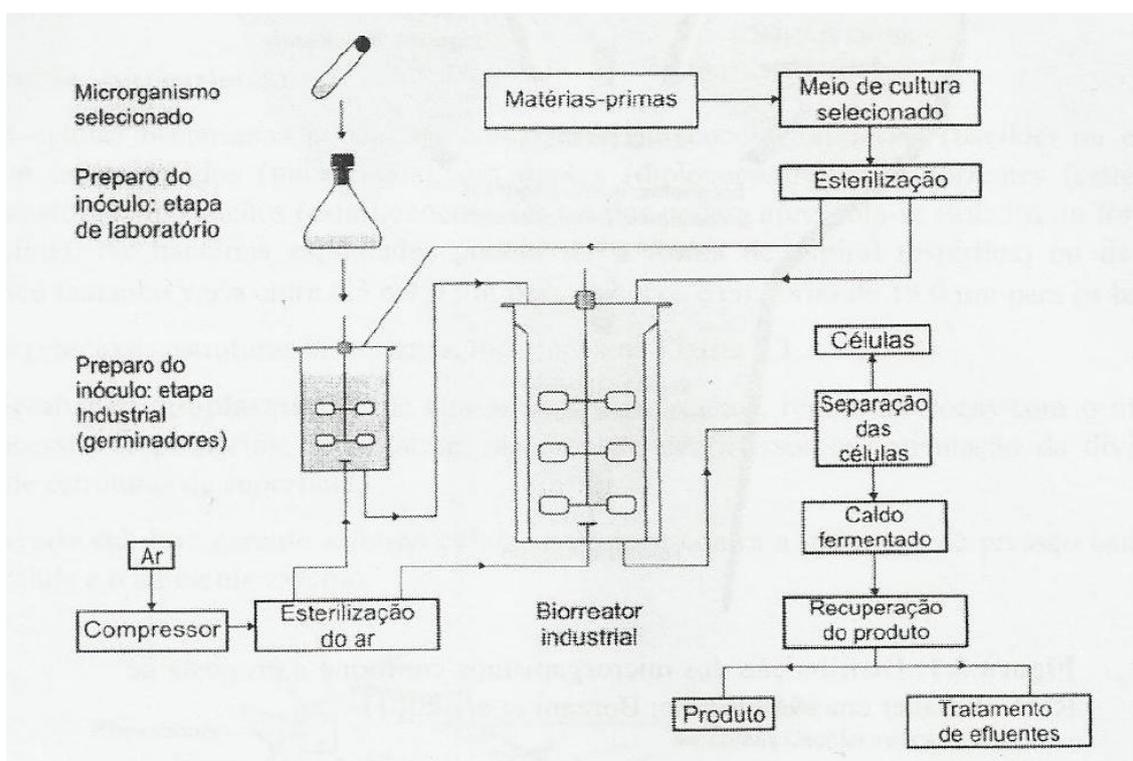


Figura 1: Representação de um processo fermentativo industrial (SCHIMIDELL *et al.*, 2001)

O processo de fermentação alcoólica descontínua possui, como principais características, volume constante, visto que nada é retirado e nem adicionado durante a fermentação e baixa conversão, pois substrato é adicionado apenas no início do processo exercendo efeitos de inibição devido à alta concentração e, com o passar do tempo, inibição pela concentração de produtos formados.

2.1.3. Características desejáveis dos microrganismos e do meio de cultura

O sucesso de um processo fermentativo está diretamente ligado à correta definição de dois fatores principais: o meio de cultura e o microrganismo selecionado.

O meio de cultivo deve atender as necessidades nutricionais e proporcionar condições físico-químicas para que o microrganismo promova uma adequada fermentação.

No meio de cultivo deve haver uma concentração de substrato ideal para a fermentação, evitando altas concentrações que geram um grande estresse osmótico da levedura dificultando o desempenho da fermentação. A concentração de nutrientes minerais no meio de cultivo é importante para a nutrição da levedura. A Tabela 1 apresenta a concentração dos principais nutrientes minerais para uma boa fermentação alcoólica.

Tabela 1: Concentrações de nutrientes no meio de cultura para uma adequada fermentação alcoólica (adaptado de Schimidell et. al, 2001)

Nutriente	Concentração (kg.m ⁻³)	Nutriente	Concentração (kg.m ⁻³)
NH ₄ ⁺	40 - 5900	Co ⁺⁺	3,5
P	62 - 560	Co ⁺⁺⁺	10
K ⁺	700 - 800	Zn ⁺⁺	0,5 - 10
Ca ⁺⁺	120	Cu ⁺⁺	7
Mg ⁺⁺	70 - 200	Mn ⁺⁺	10 - 33
SO ₄ ⁻	7 - 280	Mn ^{++*}	10 - 80
Na ⁺	200	Fe ⁺⁺	0,2

Fatores físico-químicos são extremamente importantes para o desempenho do agente de fermentação. As fermentações alcoólicas se desenvolvem numa ampla faixa de pH, sendo a mais adequada entre 4 e 5. Quando o agente de fermentação são as leveduras, organismos mesófilos, as temperaturas ótimas para a produção industrial de etanol situam-se na faixa de 26 a 35°C.

O principal microrganismo utilizado em fermentações alcoólicas é a levedura *Saccharomyces*. A conversão de substrato fermentescível em etanol e gás carbônico ocorre no citoplasma celular e segue uma sequência de reações enzimáticas complexas, onde cada reação é catalisada por uma enzima específica. O desempenho de cada reação é afetado por diversos fatores como pela quantidade de nutrientes disponível no meio, inibidores, concentração de substâncias do próprio metabolismo, pH, temperatura entre outros. Alguns destes fatores estimulam e outros reprimem a ação enzimática. Então, um correto equilíbrio é necessário para uma boa conversão.

A levedura *Saccharomyces* é um microrganismo anaeróbio facultativo, ou seja, seu metabolismo ajusta-se a condição do meio no que se refere à quantidade de oxigênio dissolvido disponível. Em presença de oxigênio a levedura atua aerobicamente e, em sua ausência, a levedura atua anaerobicamente.

O objetivo da levedura seja qual for a rota metabólica utilizada é consumir o substrato presente no meio para gerar energia que será empregada em biossínteses necessárias para manutenção da vida e crescimento para perpetuação da espécie. O etanol e gás carbônico são produtos do metabolismo celular gerados em anaerobiose. Em aerobiose a levedura tem habilidade de oxidar tais produtos para geração de energia.

2.1.4. Introdução à cinética dos processos fermentativos

O estudo cinético de um processo fermentativo consiste na análise da evolução dos valores de concentração de um ou mais componentes do sistema de cultivo em função do tempo de fermentação.

Em um processo de fermentação alcoólica descontínua ideal o consumo de substrato é acompanhado pela formação de produto e pela formação de biomassa (Figura 2).

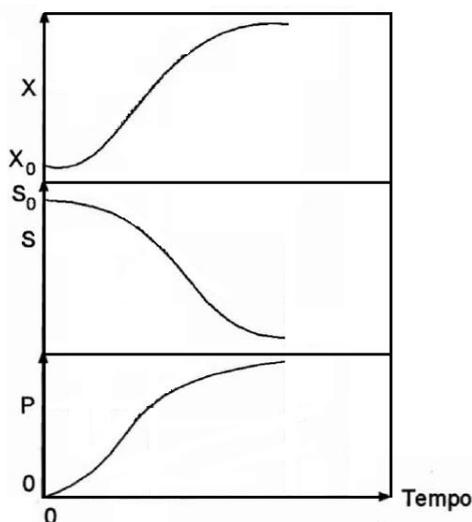


Figura 2: Curvas de ajuste dos resultados de uma experiência de fermentação. X, P e S são as concentrações de microrganismo, do produto e do substrato no meio, respectivamente (adaptado de Schimidell *et al*, 2001)

Como apresentado na Figura 2, após a inoculação (Tempo = 0), ocorre uma fase de ambientação com o meio de cultivo e síntese das enzimas necessárias, onde o aumento da biomassa é inexistente e o consumo e produção de produtos são mínimos. Após esta fase, à medida que substrato é consumido, biomassa e produtos são formados até que o substrato fermentescível do meio de cultivo acabe.

2.2 Processos de Separação por membranas

Nesta seção são apresentadas fundamentos com base em Mulder, 1996.

2.2.1 Introdução aos processos de separação por membranas

Os PSM são amplamente utilizados nas mais diversas áreas, como por exemplo, na química, na biotecnologia, em alimentos, em tratamento de águas e efluentes. Tais processos obtiveram um grande crescimento devido suas vantagens frente aos processos convencionais de separação como destilação e centrifugação. Podem ser citadas como vantagens a alta seletividade, a economia de energia e a simplicidade de operação. Por tais vantagens a aplicação dos processos de separação por membranas vem crescendo a cada ano.

Os PSM têm como objetivos específicos a separação, concentração e/ou purificação de componentes presentes em uma solução. Para tais fins existem diferentes processos de separação como a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF), a osmose inversa (OI), a eletrodialise (ED) e a pervaporação (PV). Cada processo possui uma característica distinta dos demais seja pela força motriz aplicada, transporte envolvido na permeação ou pelo tipo de componente retido.

A membrana é o principal ponto de qualquer PSM e pode ser considerada como uma barreira seletiva entre duas fases. Um esquema representativo de separação promovida pela membrana é apresentado na Figura 3.

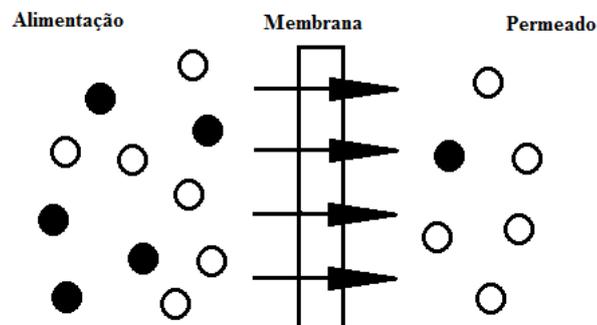


Figura 3: Representação de um sistema de duas fases separadas por uma membrana (adaptado de MULDER, 1996)

A membrana, separando as duas fases, desenvolve o papel de uma barreira seletiva, onde um ou mais dos componentes da alimentação são permeados preferencialmente através da membrana. Tal fenômeno ocorre devido às diferentes interações entre os componentes da alimentação com a membrana.

As interações existentes entre os componentes da alimentação com a membrana dependem do tipo de membrana aplicada no processo. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: membranas porosas e membranas densas. Nestas duas categorias de membranas há uma divisão quanto a sua morfologia: membranas isotrópicas (simétricas) e anisotrópicas (assimétricas). As membranas isotrópicas apresentam uma uniformidade na sua estrutura. A Figura 4 apresenta uma representação esquemática da seção transversal das membranas isotrópicas.

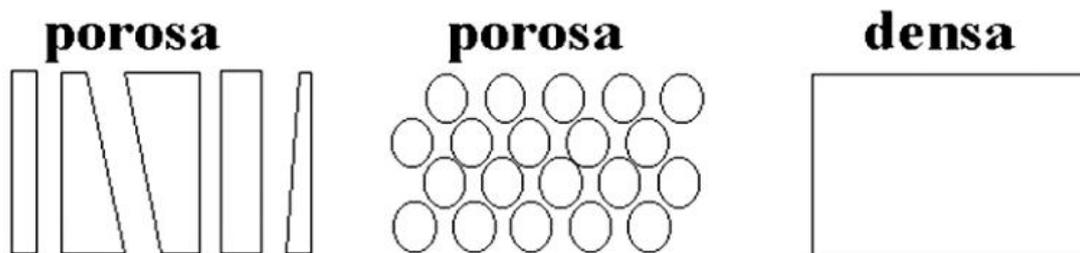


Figura 4: Ilustração da estrutura de membranas isotrópicas (HABERT *et al*, 2006).

As membranas anisotrópicas não apresentam uma uniformidade na sua estrutura. A Figura 5 apresenta uma representação esquemática da seção transversal das membranas anisotrópicas.



Figura 5: Ilustração da estrutura de membranas anisotrópicas (HABERT *et al*, 2006).

A principal diferença entre membranas porosas e membranas densas se encontra no transporte de componentes da alimentação para o permeado. Em membranas porosas predomina o transporte convectivo dos componentes através da membrana. Todavia, em membranas densas, há predominância do transporte difusivo dos componentes. Enquanto no transporte convectivo em membranas porosas o principal fator determinante para a permeação é a relação entre o tamanho do poro dos componentes e da membrana, no transporte difusivo o principal fator é a difusividade dos componentes na membrana. A Tabela 2 relaciona a faixa de tamanho de poros das diferentes membranas porosas como a respectiva faixa de pressão de trabalho.

Tabela 2: Faixa de pressão utilizada e tamanho de poro em membranas porosas (adaptado de MULDER, 1996).

PSM	Tamanho de poro (nm)	Faixa de pressão (bar)
MF	50 - 10000	0,1 - 3,5
UF	1 - 100	1,0 - 5,0
NF	1 - 10	5,0 - 20
OI	< 2	10 - 100

A diferença de potencial químico entre as fases separadas pela membrana será responsável pela força motriz envolvida no processo, salvo os processos que utilizam a diferença de potencial elétrico como força motriz, como por exemplo, a eletrodialise (ED). Podem ser citadas como diferença de potencial químico utilizadas em PSM a diferença de concentração e a diferença de pressão. A Tabela 3 apresenta as principais características de cada processo de separação por membranas.

Tabela 3: Força motriz e tipos de materiais retidos em diferentes PSM (adaptado de MULDER, 1996).

PSM	Força motriz	Material retido
MF	ΔP	Material em suspensão Bactérias
UF	ΔP	Colóides Macromoléculas com $MM > 2000$ Da
NF	ΔP	Moléculas com $300 < MM < 2000$ Da
OI	ΔP	Todo material em suspensão
ED	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos
PV	ΔC	Líquido com permeabilidade inferior

Cada processo de separação possui uma força motriz característica assim como é capaz de reter diferentes tipos de materiais.

Frente a todos os avanços apresentados na área de processos de separação por membranas, é necessário um balanço de qual método utilizar em um processo de separação: métodos convencionais ou tecnologia de membranas.

2.2.2 Principais definições para os processos de separação por membranas

O desempenho ou eficiência de uma dada membrana é usualmente determinado por dois parâmetros: seletividade e fluxo através da membrana.

A seguir são apresentadas algumas definições utilizadas em PSM. As equações utilizadas foram retiradas de Mulder, 1996.

Fluxo de permeado

O fluxo de permeado representa o volume de permeado por unidade de tempo e unidade de área de permeação da membrana. O fluxo pode ser expresso em fluxo volumétrico, molar ou mássico. O fluxo volumétrico é dado por:

$$J_p = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde, J_p é o fluxo de permeado, A é a área de permeação da membrana e dV/dt é a taxa volumétrica de permeado recolhido.

O fluxo de permeado depende das propriedades da membrana, das propriedades do permeado e das condições operacionais do sistema.

Pode-se utilizar a Lei de Darcy adaptada para membranas (modelo das resistências) para descrever o fluxo de permeado através da membrana. Então, o fluxo volumétrico adaptado pela Lei de Darcy é dado por:

$$Jp = \frac{\Delta P}{\mu Rm} \quad \text{Equação 2.}$$

Onde, Jp é o fluxo de permeado, μ é a viscosidade do permeado, Rm é a resistência da membrana à passagem do permeado e ΔP é a pressão transmembrana.

Permeabilidade hidráulica

Quando o fluido permeado é exclusivamente água, a relação entre o fluxo de permeado e a pressão transmembrana aplicada é linear e recebe o nome de permeabilidade hidráulica. A relação é dada por:

$$Jp = Lp\Delta P \quad \text{Equação 3.}$$

A permeabilidade hidráulica pode ser obtida através de medições de fluxo de permeado (água) em diferentes pressões.

A constante de permeabilidade engloba fatores estruturais da membrana, assim como a viscosidade do líquido permeado. Tal medida é utilizada como um método de caracterização da membrana.

Seletividade

A seletividade de uma membrana aos solutos e ao solvente de uma determinada solução usualmente é expressa por um dos dois parâmetros: a retenção (R) ou o fator de separação (α). Para misturas aquosas diluídas, que consistem em um solvente e um soluto, é mais conveniente expressar a seletividade em função da retenção em relação ao soluto. Nestes casos, o soluto é parcialmente, ou totalmente, retido pela membrana, enquanto as moléculas de solvente passam livremente por ela (MULDER, 1996).

A retenção observada é dada por:

$$R = \frac{Ca - Cp}{Ca} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde, Cp é a concentração de soluto no permeado e Ca a concentração de soluto na alimentação.

A seletividade de uma membrana para misturas gasosas e misturas de líquidos orgânicos usualmente é expressa em termos do fator de separação (α). Para uma mistura de componentes A e B o fator de separação $\alpha_{A/B}$ é dado por:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad \text{Equação 5.}$$

Onde, y_A e y_B são as concentrações dos componentes A e B no permeado, respectivamente e x_A e x_B são as concentrações dos componentes A e B na alimentação.

Polarização por concentração

A polarização por concentração é um fenômeno que ocorre em PSM quando a concentração de solutos na superfície da membrana (interface alimentação/membrana) é maior do que a concentração de solutos no seio da solução devido ao transporte convectivo do soluto existente no processo. Tal diferença de concentração cria um gradiente de concentração contrário ao fluxo de permeado e ocorre uma difusão parcial dos solutos em direção ao seio da solução (Figura 6). Assim, tal fenômeno, afeta o processo de separação nos seguintes aspectos:

- diminuição da retenção devido ao acúmulo de soluto sobre a superfície da membrana onde, sobre pressão, o soluto permeia através da membrana;
- diminuição do fluxo de permeado devido maior resistência a permeação criada pela camada de soluto sobre a superfície da membrana.

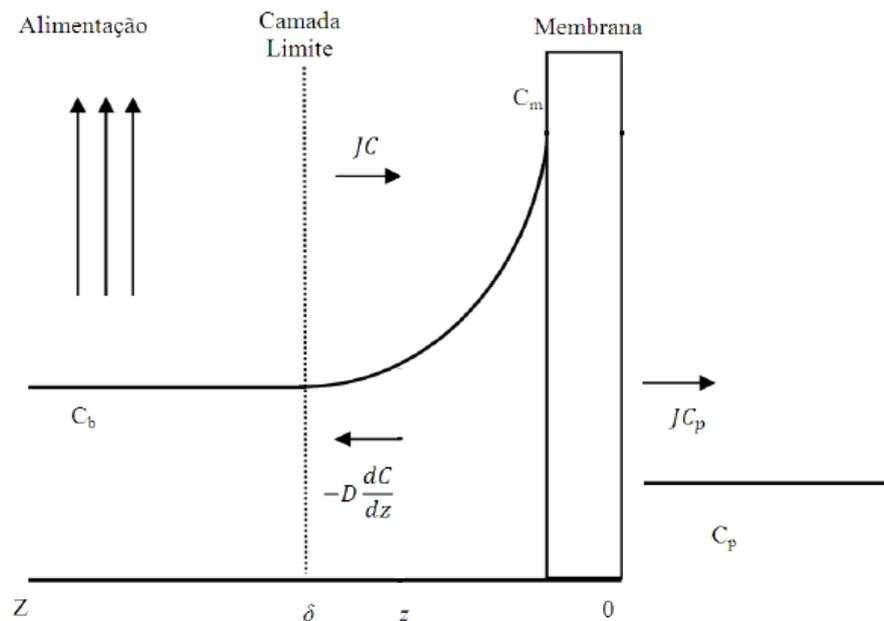


Figura 6: Representação do fenômeno de polarização por concentração (adaptado de MULDER, 1996)

A concentração de solutos na superfície da membrana (C_m) é superior à concentração de solutos no seio da solução (C_b) criando um gradiente de difusão contrário ao fluxo de permeado. A representação é baseada em um fluxo tangencial à membrana, criando uma camada limite no processo.

O efeito da polarização por concentração é mais significativo em membranas de alto fluxo como, por exemplo, membranas de MF e UF onde o efeito difusivo no transporte através da membrana é menor. Segundo Bacchin *et al.* (2006) a zona de polarização em tais membranas não pode ser evitada, mas os seus efeitos na redução do fluxo de permeado podem ser controlados através das condições operacionais, como baixa pressão de trabalho e alta turbulência junto a superfície da membrana.

A polarização por concentração é um fenômeno reversível, ou seja, quando o estado estacionário é atingido, o fluxo através da membrana é menor do que o existente inicialmente, mas este não diminui mais com o passar do tempo e cessa quando o processo deixa de operar. Assim, iniciando o processo novamente um novo estado estacionário será atingido. Entretanto, o que se observa normalmente em PSM é um declínio contínuo do fluxo, mesmo após o estado estacionário ser atingido. Este declínio é causado pela existência de outro fenômeno: o fouling (MULDER, 1996).

Fouling

O fouling é um fenômeno que ocorre em PSM onde há a deposição de partículas suspensas ou coloidais na superfície da membrana e/ou no interior dos poros. O fenômeno engloba a adsorção, bloqueio dos poros, precipitação e formação de torta sobre a superfície da membrana. O fenômeno, mesmo ao fim do processo, continuará existindo.

Para evitar o *fouling* existem alguns métodos. Dentre eles destacam-se o *backflushing* e a limpeza química. *Backflushing* consiste na inversão do diferencial de pressão ocorrendo a reversão do fluxo momentaneamente. Assim, ocorre a remoção das partículas depositadas sobre e no interior da membrana. A limpeza química é o mais importante método para redução do *fouling*. A concentração dos agentes e o tempo de limpeza são parâmetros fundamentais no método.

2.2.3 Métodos de operação

Os processos de separação por membranas podem ser conduzidos de diferentes formas através dos métodos de operação. Cada método possui uma característica distinta com o objetivo de otimizar o processo. Os principais métodos de operação são: reciclo total, batelada e diafiltração.

Reciclo total

O método de operação “reciclo total” (Figura 7) consiste na contínua devolução das correntes de concentrado e permeado ao tanque de alimentação. Tal método é utilizado no estudo das interações solução-membrana, na escolha das melhores condições de operação e para a caracterização de membranas.

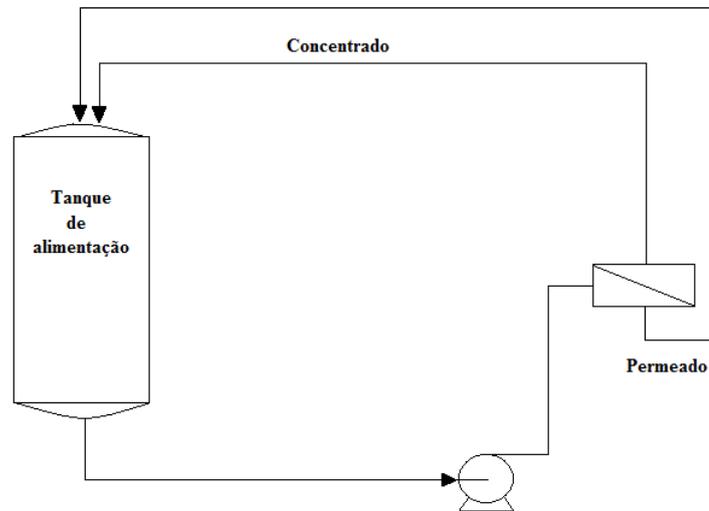


Figura 7: Representação esquemática de um sistema de PSM em reciclo total.

Batelada com recirculação

O método de operação “batelada” (Figura 8) consiste na contínua devolução da corrente de concentrado ao tanque de alimentação e remoção da corrente de permeado. Tal método é utilizado na concentração de soluções e na separação/purificação de componentes da solução.

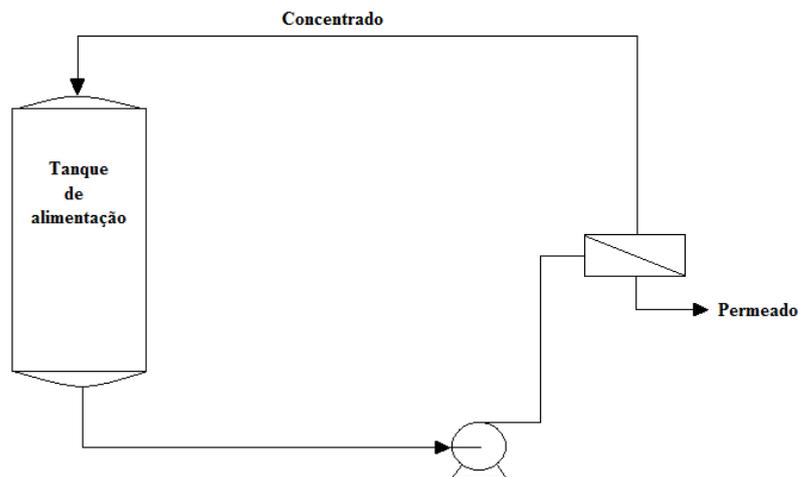


Figura 8: Representação esquemática de um sistema de PSM em batelada com recirculação.

Batelada com recirculação associado à Diafiltração

O método de operação “diafiltração” (Figura 9) consiste na contínua adição de solvente ao tanque de alimentação enquanto a corrente de permeado é retirada. O objetivo é aumentar a separação de um dado soluto da solução de alimentação.

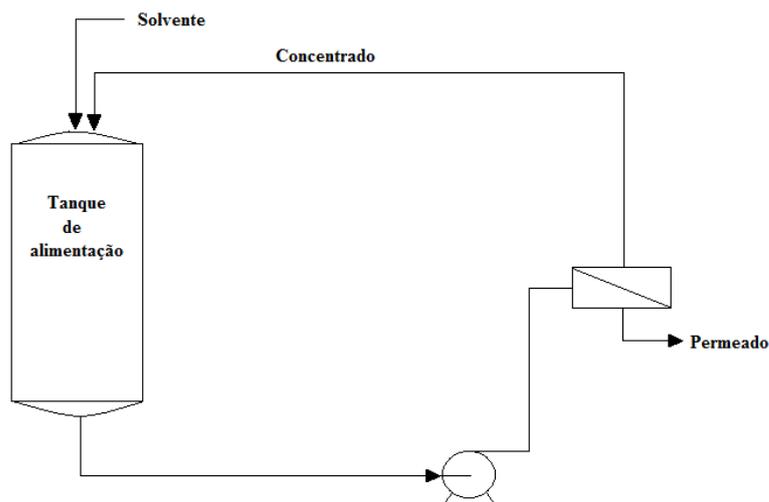


Figura 9: Representação esquemática de um sistema de PSM em batelada com recirculação associado à diafiltração.

2.2.4 Osmose inversa

O processo de OI é utilizado para separação de solutos de baixa massa molar como sais inorgânicos e pequenas moléculas orgânicas. A membrana de OI apresenta características intermediárias entre membranas porosas (MF e UF) e membranas densas (PV). Devido a tais características, membranas de OI apresentam uma maior resistência à permeação levando a um fluxo de permeado mais baixo e necessitando de pressões de operação mais elevadas do que processos como MF e UF (MULDER, 1996).

O processo de OI é baseado na aplicação de uma pressão superior à pressão osmótica na fase mais concentrada fazendo com que o potencial químico da fase concentrada seja superior ao da fase diluída ou solvente puro, criando assim uma diferença de potencial químico como força motriz (PAUL, 2006). Sob ação desta força motriz o solvente permeia através da membrana da fase mais concentrada para a fase mais diluída. A Figura 10 apresenta um esquema simplificado de osmose inversa.

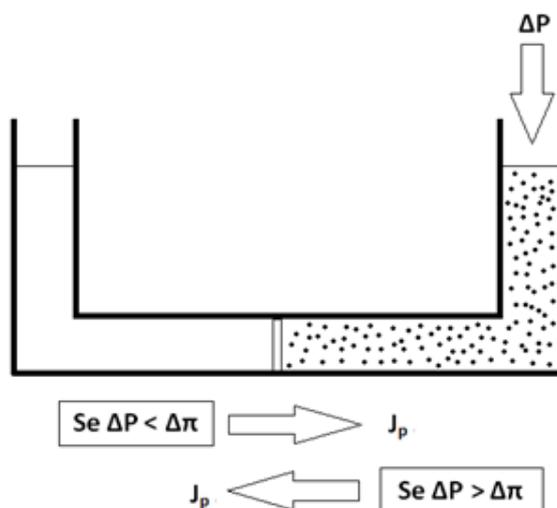


Figura 10: Representação esquemática de um sistema de osmose inversa frente à aplicação de pressão (adaptado de MULDER, 1996).

Como representado na Figura 10 se o diferencial de pressão aplicado entre as fases concentrado e permeado for maior do que o diferencial de pressão osmótica entre as mesmas fases ocorrerá a osmose inversa. Caso contrário, ocorrerá a osmose. O fluxo de permeado através da membrana quando o permeado é água é dado por:

$$J_p = L_p(\Delta P - \Delta \pi) \quad \text{Equação 6.}$$

Onde ΔP é o diferencial de pressão aplicado, $\Delta \pi$ é o diferencial de pressão osmótica e J_p é o fluxo de permeado.

Os processos de OI proporcionam a recuperação de uma corrente concentrada e uma corrente de solvente. Industrialmente, a maior aplicação de OI se encontra na recuperação de água pura para reuso, por exemplo, para água de resfriamento, e tratamento de efluentes.

3 Materiais e Métodos

Este capítulo descreve como foram realizados os experimentos de fermentação e separação do etanol utilizando um sistema de osmose inversa. No capítulo também é descrito os equipamentos utilizados assim como as análises feitas em amostras recolhidas durante os experimentos. Todos os experimentos e análises foram realizados em duplicata.

3.1. Fermentação

3.1.1. Meio de cultivo

O meio de cultivo complexo utilizado nos experimentos de fermentação alcoólica foi caldo de cana produzido artesanalmente pela prensagem em temperatura ambiente da cana de açúcar sem casca.

O caldo de cana é uma fonte rica em sacarose e sais minerais propiciando ótimas condições para a fermentação.

3.1.2. Preparo do inóculo

O inóculo foi preparado através do cultivo em frasco Erlenmeyer de 250 mL contendo 50 mL de meio de cultivo. O meio de cultivo utilizado era composto de glicose a 10 kg.m^{-3} , extrato de levedura e de malte a 3 kg.m^{-3} e peptona a 5 kg.m^{-3} . As células foram cultivadas em agitador orbital (Marconi, MA 830) a 180 rpm, 30 °C por 24 horas.

3.1.3. Esterilização dos materiais e do meio de cultivo em autoclave

A fim de eliminar qualquer contaminação dos materiais utilizados na fermentação e do meio de cultivo e garantir que o único microrganismo presente seja o agente de fermentação utilizado, os materiais e o meio de cultivo foram esterilizados em autoclave.

O processo de autoclavagem consiste em manter o material a ser esterilizado em contato com um vapor de água a temperatura elevada, por um período de tempo suficiente para eliminar todos os microrganismos contaminantes.

Os materiais e o meio de cultivo foram submetidos à pressão de $0,8 \text{ kgf.cm}^{-2}$ por 15 minutos.

3.1.4. Fermentação alcoólica em biorreator

A fermentação alcoólica foi conduzida em biorreatores de cultivo submerso (Biostat B model, Braun Biotech International, Alemanha), contendo 4 L ($0,004 \text{ m}^3$) de caldo de cana, em fermentação anaeróbia com *Saccharomyces cerevisiae*, agitação de 140 rpm e temperatura constante de 30 °C.

O tempo de cultivo foi de 30 horas. Amostras de 10 mL foram retiradas a cada 6 horas de cultivo para o acompanhamento do consumo de açúcares e produção de etanol. Tais amostras foram posteriormente analisadas em HPLC para avaliar a concentração de substrato e etanol.

A Figura 20 e a Figura 21 (apêndice C) apresentam fotos dos biorreatores utilizado nos experimentos de fermentação.

3.1.5. Clarificação do caldo fermentado

A clarificação do caldo fermentado é fundamental para posterior tratamento por membranas. Tal pré-tratamento elimina sólidos em suspensão que ocasionariam o entupimento da membrana e assim a inviabilização do experimento.

A clarificação foi realizada em uma centrífuga de modelo HITACHI, com uma rotação de 3000 x g e tempo de centrifugação de 15 min.

3.2. Membranas

3.2.1. Solução teste

Nesta etapa foram utilizadas duas soluções testes nos experimentos de separação do etanol por osmose inversa: caldo fermentado e solução sintética de etanol.

O caldo fermentado a ser tratado por osmose inversa foi obtido na fermentação do caldo de cana conforme descrito anteriormente. O caldo consiste principalmente em açúcares remanescentes da fermentação, sais minerais e etanol.

A solução sintética de etanol tratada por osmose inversa consiste em uma mistura à temperatura ambiente de álcool etílico PA e água destilada, resultando em uma solução alcoólica com concentração de 10% (v/v).

O álcool utilizado é um reagente fornecido pela *Cromato Produtos Químicos Ltda.* Álcool etílico PA, 96% CAS [64- 17 – 5].

3.2.2. Membrana de Osmose Inversa

O módulo de membrana de osmose inversa utilizado foi o *BW30-2514*, fornecido pela empresa *Filmtec*. Tal módulo consiste em uma membrana de osmose inversa espiral cuja camada seletiva, responsável pela separação, é formada pelo polímero poliamida.

Ao entrar no módulo, a alimentação escoava paralelamente ao tubo coletor de permeado. O permeado escoava radialmente sendo coletado no centro do módulo, no tubo coletor de permeado. A área de permeação do módulo é de 0,7 m². Tais módulos possuem uma elevada vazão de permeado em comparação com módulos de membrana plana devido a sua alta área de permeação.

3.2.3. Sistema

A Figura 11 apresenta um esquema do sistema de bancada de osmose inversa utilizado nos experimentos.

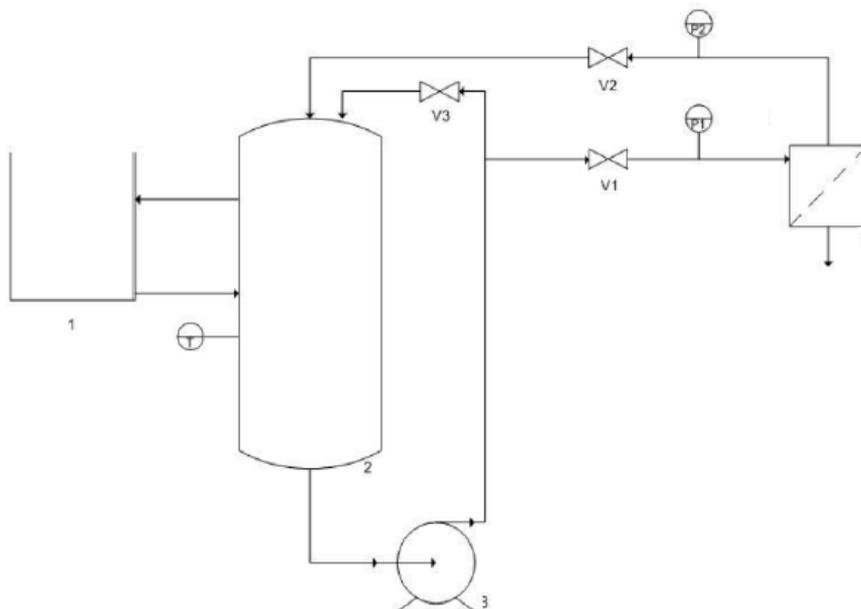


Figura 11: Representação do sistema de osmose inversa de bancada utilizado no experimentos.

Conforme a Figura 11, o sistema é composto por:

- 1- Banho ultratermostático ACB Labor, com precisão de 0,1°C e aquecimento e resfriamento;
- 2- Tanque de alimentação encamisado com capacidade de 0,004m³;
- 3- Bomba de deslocamento positivo;
- 4- Módulo de membrana espiral;
- 5- Dois manômetros de aço inoxidável (P1) e (P2) que medem as pressões de alimentação e concentrado, respectivamente. São manômetros da marca *Casa dos Manômetros, CLASSE B* com escala de 0 a 21 kgf.cm⁻²; Um termopar (T) tipo J com precisão de 2,2°C conectado a um equipamento *Field Logger* que envia um sinal ao computador com o software *FieldChart v.1.77* para medição da temperatura.

A Figura 22 (apêndice C) apresenta uma foto do sistema de bancada de osmose inversa utilizado nos experimentos.

3.2.4. Metodologia experimental

Com o objetivo de utilizar um sistema de osmose inversa para remover etanol da solução teste foram avaliados dois regimes de operação: batelada com recirculação e batelada com recirculação associado à diafiltração (DF). O procedimento experimental consistiu nas seguintes etapas:

Regime de operação batelada com recirculação

1. Limpeza química inicial do sistema.
2. Caracterização da membrana através de medidas do fluxo permeado de água destilada nas pressões transmembrana de 3 a 5,5 kgf.cm⁻² a fim de avaliar as condições iniciais da membrana;
3. Teste em regime de operação batelada com recirculação.
4. Caracterização da membrana através de medidas do fluxo permeado de água destilada nas pressões transmembrana de 3 a 5,5 kgf.cm⁻² a fim de avaliar as condições da membrana após o experimento de batelada.
5. Limpeza química do sistema.
6. Caracterização da membrana através de medidas do fluxo permeado de água destilada nas pressões transmembrana de 3 a 5,5 kgf.cm⁻² a fim de avaliar as condições da membrana após a limpeza.

Regime de operação batelada com recirculação associado à diafiltração

1. Limpeza química inicial do sistema.
2. Caracterização da membrana através de medidas do fluxo permeado de água destilada nas pressões transmembrana de 3 a 5,5 kgf.cm⁻² a fim de avaliar as condições iniciais da membrana.
3. Teste em regime de operação batelada com recirculação associado à diafiltração com volume no tanque de alimentação constante de 0,0025 m³.
4. Caracterização da membrana através de medidas do fluxo permeado de água destilada nas pressões transmembrana de 3 a 5,5 kgf.cm⁻² a fim de avaliar as condições da membrana após o experimento de diafiltração.
5. Limpeza química do sistema.
6. Caracterização da membrana através de medidas do fluxo permeado de água destilada nas pressões transmembrana de 3 a 5,5 kgf.cm⁻² a fim de avaliar as condições da membrana após a limpeza.

Na etapa 3, em ambos os regimes de operação avaliados, a pressão de operação do sistema foi fixada em 5 kgf.cm⁻² e um volume inicial de 0,0025 m³ de solução sintética de etanol foi tratado por osmose inversa. Amostras foram coletadas no início, durante

(permeado e concentrado) e no final dos experimentos para posterior análise em HPLC de quantidade de etanol presente na solução.

Para uma limpeza inicial do sistema, foi realizada uma limpeza química ácida e básica, seguindo as seguintes etapas:

1. água destilada circulando no sistema por 30min;
2. limpeza ácida: Solução de ácido cítrico com concentração de 5 kg.m^{-3} circulando por 20min;
3. água destilada circulando no sistema por 30min;
4. limpeza básica: Solução de NaOH com pH igual a 9 circulando por 20min;
5. água destilada circulando no sistema por 30min.

No decorrer dos experimentos, as limpezas executadas seguiram o mesmo padrão, exceto pela eliminação da limpeza ácida.

As medidas de fluxo permeado foram obtidas através das medidas de vazão permeada pelo método direto utilizando uma proveta de 20 mL e um cronômetro digital. Assim, com tais medidas, e sabendo a área de permeação fornecida pelo fabricante, foi possível calcular o fluxo permeado.

As medidas de pressões transmembrana foram feitas através da média aritmética entre a pressão de entrada no módulo e a pressão de saída do módulo. As pressões de entrada e saída foram lidas diretamente nos manômetros utilizados.

Os experimentos foram feitos todos em temperatura aproximadamente constante de 20°C. Tal temperatura era mantida constante com a utilização do banho termostático.

3.3. Métodos analíticos

3.3.1. Determinação das concentrações de etanol e substrato

Para a determinação da concentração de etanol e substrato nas amostras coletadas foram feitas análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

O HPLC é composto por um forno e um detector de índice de refração Série 200 da marca Perkin Elmer®, uma coluna e mais uma interface para comunicação com o computador de controle. O HPLC é acoplado a um computador com o software TotalChrom 3.0, o qual realiza a integração das áreas ou altura dos picos. Utilizou-se a coluna Rezex-RHM 300 mm x 7,8 mm e como fase móvel água padrão HPLC à temperatura de 80 °C e vazão de $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$.

Para a curva de calibração de etanol foram feitas soluções com concentração de 2, 4, 6, 8 e 10% (v/v) de etanol através da diluição de uma “solução mãe” de concentração igual a 10% (v/v) de etanol.

3.3.2. Medidas de pH

As medidas de pH são extremamente importantes ao realizar a limpeza do sistema. A solução utilizada na limpeza não deve ser agressiva e deve respeitar os limites especificados pelo fornecedor da membrana. As medidas foram realizadas em *pHmetro Denver Modelo UB-10*.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos de fermentação e processo de separação com membrana. Vale ressaltar que todos os experimentos e análises foram realizados em duplicata. No apêndice A encontram-se todas as tabelas de dados experimentais e análises.

4.1. Fermentação

Nesta seção são apresentados os resultados referentes à fermentação alcoólica realizada com *Saccharomyces cerevisiae* em caldo de cana. As fermentações foram conduzidas em dois biorreatores, como descrito na seção 3.1.4 do capítulo 3. A Figura 12 e Figura 13 apresentam o acompanhamento do consumo de açúcar e produção de etanol pelo agente de fermentação nos biorreatores 1 e 2, respectivamente, durante a fermentação em duplicata.

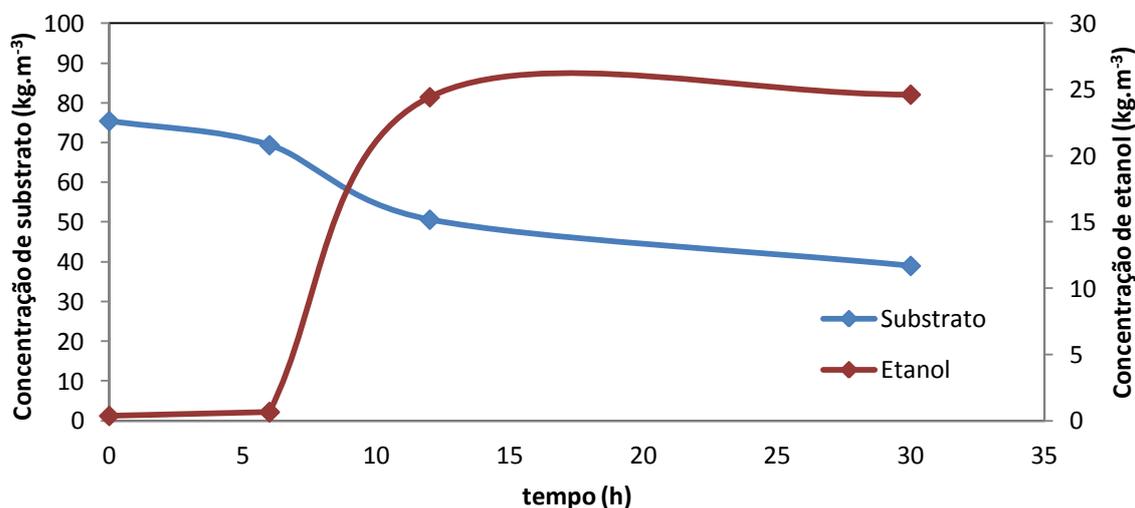


Figura 12: Resultados do acompanhamento da concentração de substrato e etanol durante a fermentação alcoólica no biorreator 1. Os pontos experimentais foram unidos por uma curva para melhor visualização.

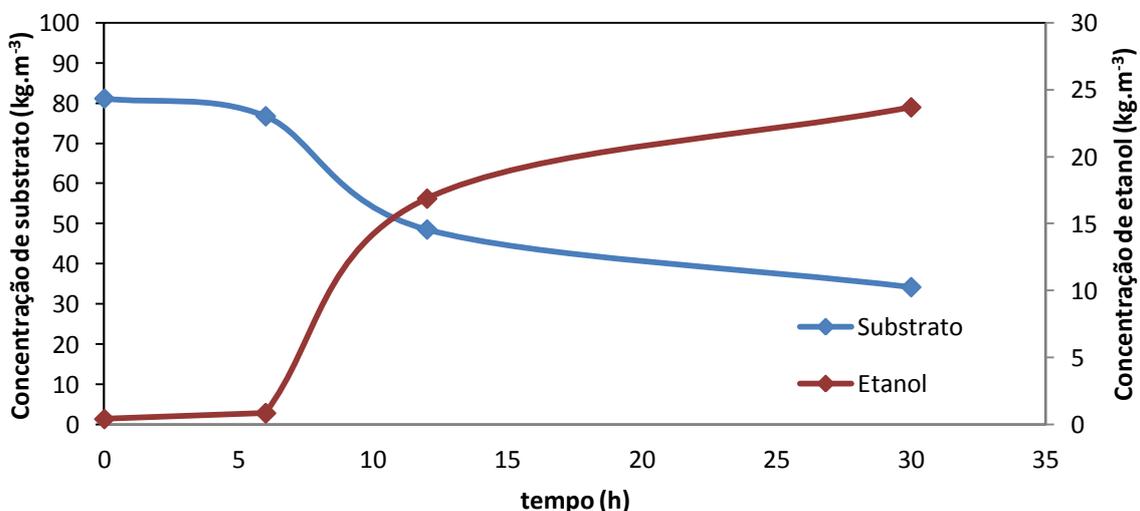


Figura 13: Resultados do acompanhamento da concentração de substrato e etanol durante a fermentação alcoólica no bioreator 2. Os pontos experimentais foram unidos por uma curva para melhor visualização.

Através das Figura 12 e Figura 13 observa-se que, conforme o substrato foi consumido pela levedura em anaerobiose, etanol foi produzido. No início da fermentação a concentrações de substrato nos biorreatores 1 e 2 eram 75,4 e 81,2 kg.m⁻³, respectivamente. E, ao final da fermentação eram 38,9 e 34,2 kg.m⁻³. Ao final da fermentação, as concentrações de etanol nos biorreatores 1 e 2 eram de 24,6 e 23,7 kg.m⁻³, ou seja, uma concentração de 2,41% (v/v) de etanol, em média.

É observado que nas primeiras horas de cultivo o consumo de substrato e produção de etanol foram baixos. Esse comportamento descreve a ambientação do agente fermentativo ao meio de cultura complexo, visto que o preparo do inóculo foi feito em meio sintético.

As concentrações de etanol obtidas nos dois biorreatores foram baixas. Lewandowicz et al (2011), em seus estudos de aplicação de destilação por membranas para produção de etanol através de processos fermentativos, obteve uma concentração de etanol de aproximadamente 50 kg.m⁻³ em 30 horas de cultivo.

Carlos Rolz (2010), em seus estudos de produção de etanol utilizando cana de açúcar com diferentes maturidades observou que, quanto maior a maturidade da cana de açúcar, maior é a produção de etanol. Isto se deve ao fato de que quanto maior a maturidade da cana, maior é a concentração de substrato fermentescível. Então, supõe-se que a cana de açúcar utilizada para obtenção do caldo utilizados nos experimentos era de baixa maturidade.

4.2. Membranas

Nesta seção são apresentados os resultados referentes aos experimentos de separação do etanol com membrana de osmose inversa.

4.2.1. Caracterização inicial da membrana de OI

O primeiro procedimento realizado nos experimentos com membranas foi a caracterização da membrana com água destilada (permeabilidade hidráulica). Tal procedimento é feito a fim de avaliar as condições de permeabilidade da membrana. A Figura 14 apresenta o fluxo de permeado em função da pressão transmembrana.

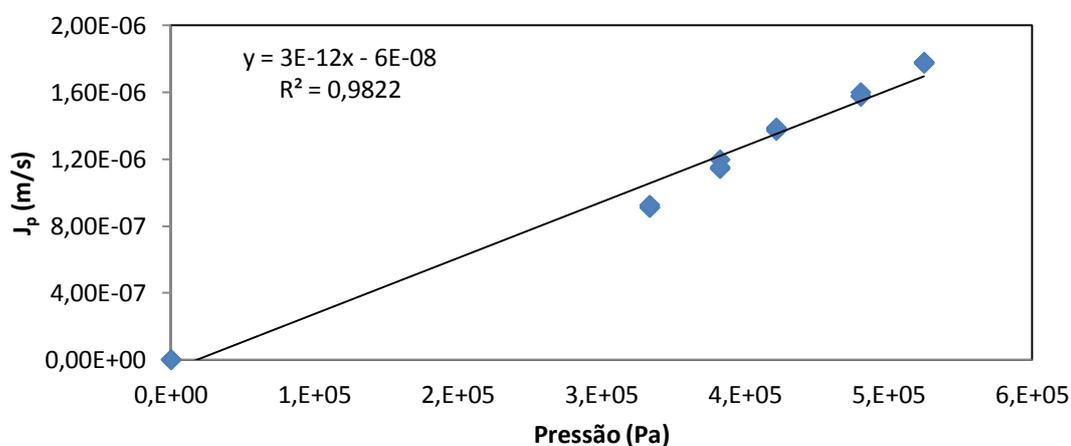


Figura 14: Caracterização inicial da membrana através do fluxo de permeado versus pressão transmembrana (permeabilidade hidráulica).

Observa-se que a relação de fluxo de permeado e pressão transmembrana é linear, segunda a teoria de Mulder, 1996.

A Tabela 20 (Apêndice A) apresenta os resultados de todas as caracterizações com água destilada realizadas durante todo o estudo.

4.2.2. Caldo fermentado

O caldo fermentado obtido na etapa de fermentação passou por um pré-tratamento em centrífuga para eliminação do microrganismo em suspensão, sólidos suspensos e colóides. O método para o pré-tratamento foi descrito na seção 3.1.5 do capítulo 3.

Após o pré-tratamento realizado, o caldo fermentado foi solução teste em um sistema de bancada de osmose inversa. A Figura 23 apresenta uma foto do experimento de tratamento do caldo fermentado por osmose inversa.

O tratamento do caldo no sistema de osmose inversa utilizado não mostrou-se possível, uma vez que, durante o experimento, não houve fluxo de permeado. Tal comportamento pode ter sido causado por um pré-tratamento ineficiente, fazendo com que os sólidos suspensos e colóides formassem uma torta sobre a membrana impedindo a permeação. A Figura 15 apresenta a comparação entre as caracterizações da membrana realizadas com água destilada antes, depois do experimento com caldo e depois da limpeza.

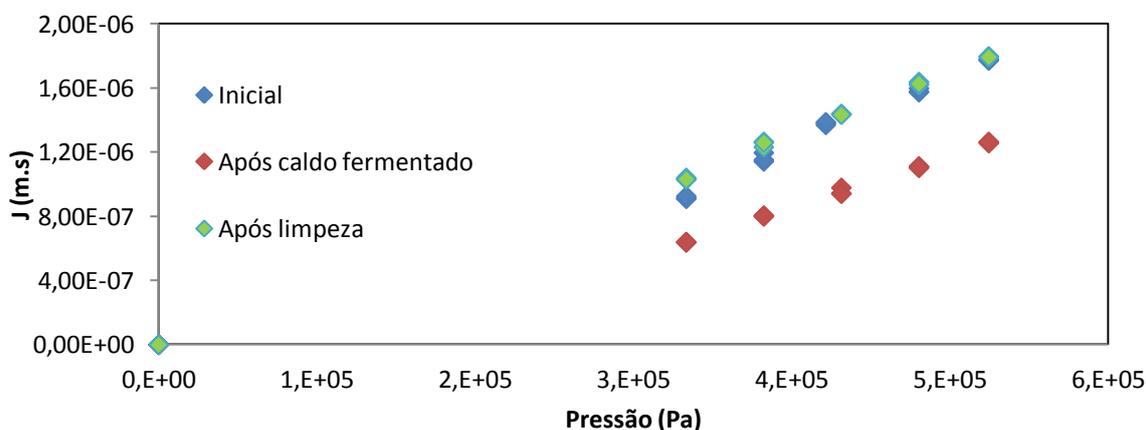


Figura 15: Caracterização inicial, após o caldo fermentado e após a limpeza padrão da membrana com água destilada.

Através da Figura 15 observa-se que, após a realização do experimento com caldo fermentado houve uma diminuição no fluxo de permeado indicando a presença de *fouling*. Após a limpeza padrão do sistema, o fluxo de permeado apresentou valores semelhantes ao fluxo inicial da membrana indicando que a limpeza do sistema foi efetiva.

4.2.3. Solução sintética de etanol

Para dar seguimento aos experimentos uma nova solução teste foi proposta: solução sintética de etanol 10% (v/v).

As Figura 16 e Figura 17 apresentam a duplicata dos experimentos utilizando os diferentes regimes de operação: batelada com recirculação e batelada com recirculação associada à diafiltração.

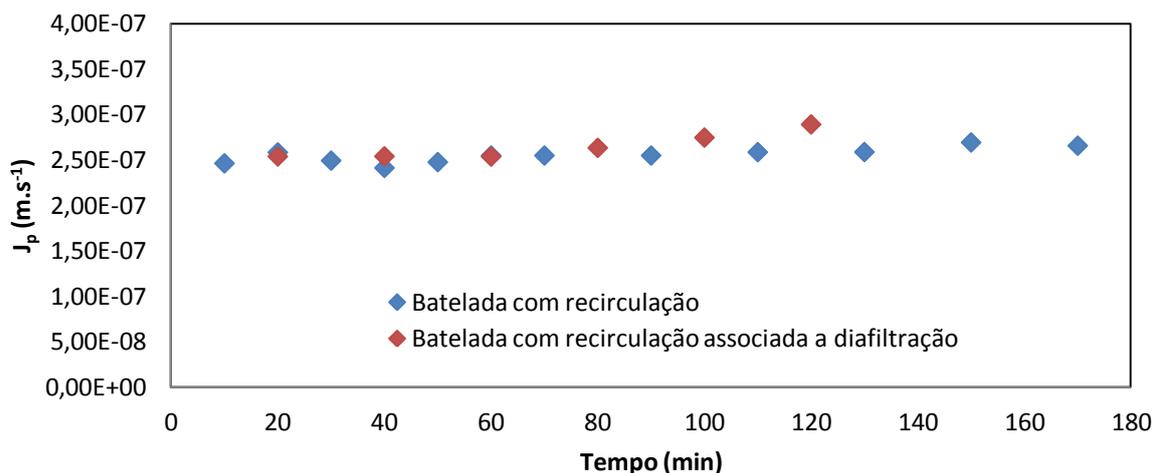


Figura 16: Medidas de fluxo permeado durante os experimentos de batelada com recirculação e batelada com recirculação associado à diafiltração. Pressão de operação fixada em 5 kgf.cm^{-2} .

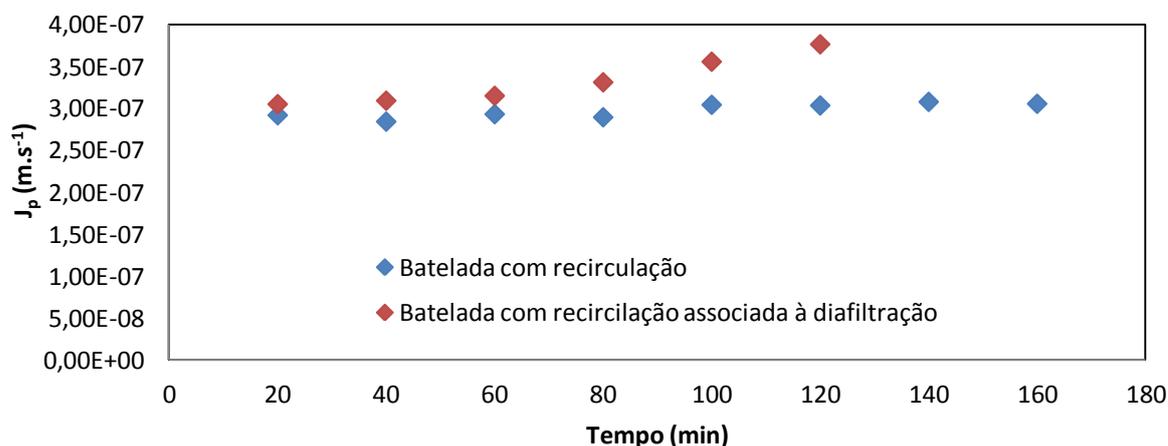


Figura 17: Medidas de fluxo permeado durante a repetição dos experimentos de batelada com recirculação e batelada com recirculação associado à diafiltração. Pressão de operação fixada em 5 kgf.cm^{-2} .

Através das Figura 16 e Figura 17, observa-se que o fluxo de permeado, aplicando o regime de batelada com recirculação, se mantém aproximadamente constante durante todo o tempo de experimento. O mesmo comportamento não é observado quando se aplica o regime de operação de batelada associado à diafiltração. À medida que o tempo

do experimento avança, o fluxo de permeado aumenta. Este comportamento se deve ao fato de que solvente (água) é adicionado ao tanque de alimentação do sistema na mesma proporção de permeado retirado, mantendo o volume do tanque de alimentação constante em 0,0025 m³. Assim, a concentração de etanol na solução de alimentação diminui, minimizando o efeito de polarização por concentração e diminuindo a pressão osmótica da alimentação e, por consequência, aumentando o fluxo de permeado.

A concentração inicial e final da solução de alimentação no regime de batelada com recirculação foi de 68,42 e 72,41 kg.m⁻³, respectivamente. A retenção observada foi calculada com base em amostras retiradas com 120 minutos de experimento, e apresentou um valor de 6,29%. Na repetição realizada, a concentração inicial e final foi de 65,34 e 67,20 kg.m⁻³, respectivamente. A retenção observada, após 120 minutos de experimento foi de 7,91%.

No regime de batelada com recirculação associada à diafiltração a concentração inicial e final da alimentação foi de 65,84 e 52,54 kg.m⁻³, respectivamente. A retenção observada foi de 6,03%. Na repetição realizada, a concentração inicial e final foi de 68,96 e 42,53 kg.m⁻³, respectivamente. A retenção observada, após 120 minutos de experimento foi de 8,00%.

As concentrações iniciais de alimentação foram menores que a solução sintética de 10% (v/v) preparada, devido à diluição causada pela água destilada existente no sistema no início dos experimentos.

Através das análises de concentrações de cada experimento realizado nota-se que a membrana de osmose inversa retém etanol, aumentando a sua concentração no tanque de alimentação, mesmo que a retenção seja baixa (entre 6,03 e 8,00%) quando aplicado o regime de batelada com recirculação. Aplicando o regime de batelada com recirculação associado à diafiltração a concentração de etanol na alimentação diminui, pois há a retirada de uma solução alcoólica no permeado e a adição de água no tanque de alimentação.

A Figura 18 e a Figura 19 apresentam as caracterizações com água destilada realizadas após um dos experimentos de batelada com recirculação e batelada com recirculação associada à diafiltração, respectivamente. A queda de fluxo após o experimento é mínima, sendo associada a erro experimental e resquícios de etanol no sistema e não a um *fouling* causado pelo experimento.

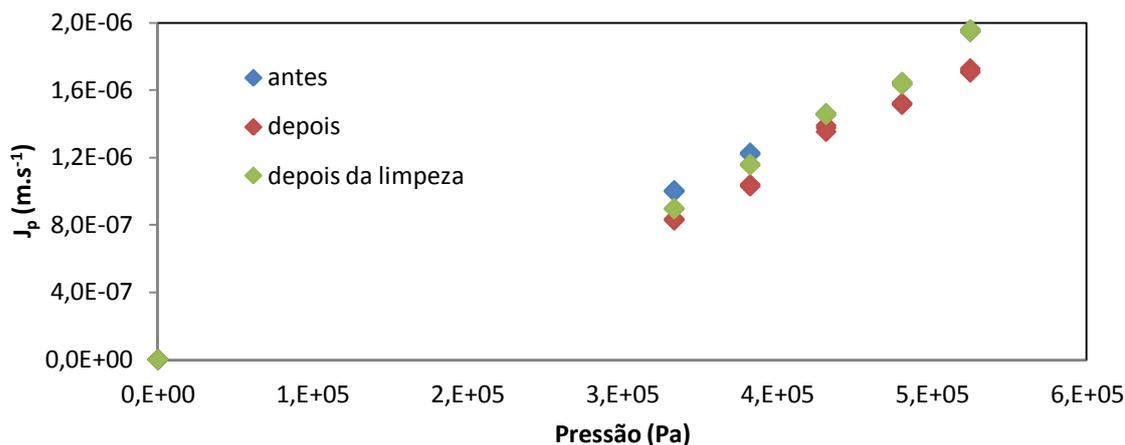


Figura 18: Caracterização antes, após experimento e após a limpeza padrão da membrana em um dos experimentos de batelada com recirculação (experimento de repetição).

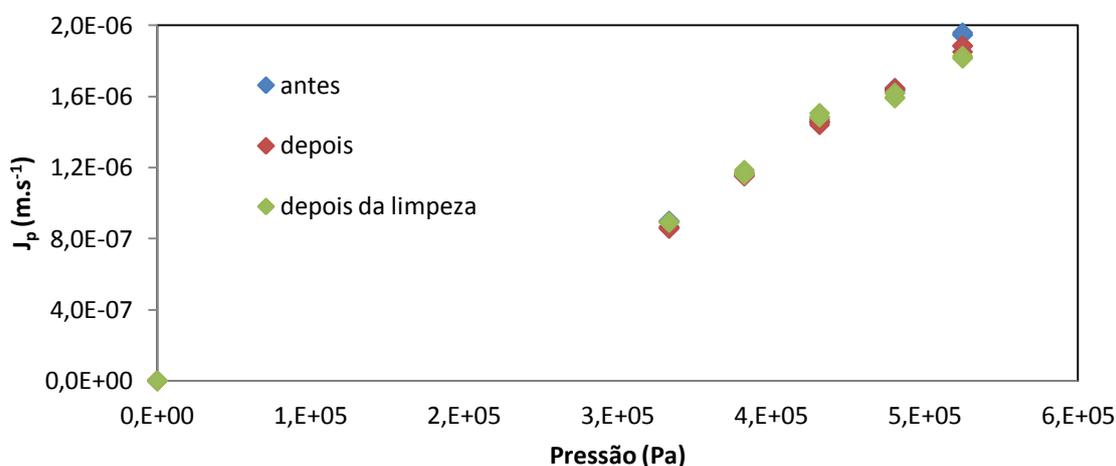


Figura 19: Caracterização antes, após experimento e após a limpeza padrão da membrana em um dos experimentos de batelada com recirculação associado à diafiltração (experimento de repetição).

Segundo Peter McCormick *et al.* (2008), soluções de etanol possuem pressões osmóticas extremamente elevadas, fator primordial em processos de osmose inversa, onde, a pressão aplicada deve ser superior a diferença de pressão osmótica entre a alimentação e o permeado. Uma solução de etanol 10% (v/v) apresenta pressão osmótica aproximada de 10 MPa.

Conforme a Equação 6 haverá fluxo de permeado quando o diferencial de pressão aplicado (ΔP) foi superior ao diferencial de pressão osmótica ($\Delta \pi$). Devido à extrema afinidade da camada seletiva da membrana com água, num primeiro momento há um transporte acoplado por difusão entre o etanol e a água através da membrana havendo uma diminuição gradual do diferencial de pressão osmótica ($\Delta \pi$). Após certo tempo inicial onde ocorre este fenômeno, o diferencial de pressão ΔP se torna superior ao diferencial de pressão osmótica $\Delta \pi$ havendo fluxo de permeado através da membrana. Tal hipótese explica o tempo inicial de experimento onde não ocorria fluxo de permeado e a permeação de etanol pela membrana de osmose inversa aplicando uma pressão relativamente baixa de 5 kgf.cm^{-2} .

Através dos resultados de HPLC de concentração das amostras retiradas durante o experimento foi feito o balanço de massa global de cada experimento para avaliar a confiabilidade dos resultados. Os experimentos de batelada com recirculação apresentaram uma perda de etanol de 4,05 e 5,37%. Enquanto que os experimentos de batelada com recirculação associado à diafiltração apresentaram uma perda de etanol de 2,08% e 2,23%. Os cálculos de balanço de massa global de cada experimento encontram-se no apêndice B.

5 Conclusões e Sugestões

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes aos resultados obtidos ao longo deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Diferentes métodos de operação de um sistema de separação por membranas de osmose inversa foram estudados a fim de avaliar o comportamento de uma solução alcoólica quando submetida a tais tratamentos.

Utilizando o caldo fermentado obtido através da fermentação alcoólica anaeróbia de caldo de cana com *Saccharomyces cerevisiae* não foi possível dar seguimento aos experimentos de separação por membranas. A hipótese provável para tal fato foi o pré-tratamento ineficiente do caldo na remoção de sólidos suspensos e colóides causando um *fouling* acentuado na membrana.

Através dos experimentos com solução sintética de etanol observou-se que os métodos de operação avaliados apresentaram comportamentos diferentes.

No método de batelada com recirculação houve a concentração de etanol no tanque de alimentação. Em média a concentração do tanque de alimentação inicial e final foi de 66,88 e 69,80 kg.m⁻³.

No método de batelada com recirculação associada à diafiltração houve remoção de etanol no tanque de alimentação. Em média a concentração do tanque de alimentação inicial e final foi de 67,39 e 47,54 kg.m⁻³.

Nos experimentos foi observado que a membrana de osmose inversa é capaz de reter a passagem de etanol pela mesma, mesmo que com retenções baixas. As retenções observadas foram de 6,03 a 8,00%.

Foi observado que o transporte difusivo acoplado entre água e etanol proporcionou a diminuição da diferença de pressão osmótica entre as faces da membrana proporcionando a existência de fluxo permeado.

O regime de batelada com recirculação associado à diafiltração mostrou-se capaz de remover etanol da alimentação. Tal regime poderia ser proposto, por exemplo, para remoção de etanol de bebidas alcoólicas, visto que os métodos utilizados alteram o produto afetando os compostos termolábeis devido às temperaturas de trabalho enquanto que processos por membranas possuem temperaturas de trabalho brandas. Outra aplicação seria para remoção de etanol de meio de cultivo onde a concentração de etanol é inibitória ao agente de fermentação. Tal sistema configuraria um regime de batelada alimentada. Seria necessário um sistema com pré-tratamento eficiente, por exemplo, por microfiltração ou ultrafiltração para eliminação de sólidos em suspensão e colóides prejudiciais à membrana de osmose inversa.

5.2 Sugestões

Com base nos estudos realizados podem ser propostos outros estudos. Segue uma lista de sugestões.

- Avaliar o pré-tratamento necessário para tratamento de um caldo fermentado por osmose inversa. Para tal avaliação pode ser utilizado o método SDI (*Sediments Density Index*).
- Obter a curva de retenção observada em função do tempo de experimento.
- Obter a retenção da membrana.
- Comparação dos resultados de remoção de etanol com o processo de pervaporação. O processo de pervaporação é largamente estudado na remoção de etanol de soluções.

6 Referências

BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R.W. *Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications*. Journal of Membrane Science, 2006.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. *Processos de separação com membranas*. Rio de Janeiro, 2006.

LEWAVDOWICZ, G.; BIALAS, W.; MARCZEWSKI, B.; SZYMANOWSKA, D. *Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production*. Journal of Membrane Science, 2011.

MCCORNICK, P.; PELLEGRINO, J.; MANTOVANI, F.; SARTI, G. *Water, salt and ethanol diffusion through membranes for water recovery by forward osmosis processes*. Journal of Membrane Science, 2008.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2^{ed} Ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996.

PAUL, D.R. *Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis*. Journal of Membrane Science, 2004.

RECH, R. *Bioengenharia para a engenharia química*, 2011.

ROLZ, C.; DE LEÓN, R. *Ethanol fermentation from sugarcane at different maturities*. Industrial Crops and Products, 2010.

SCHIMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. *Biotecnologia Industrial – Fundamentos*, Volume 1. Editora Edgard Blücher LDTA, 2001.

SCHIMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. *Biotecnologia Industrial – Engenharia Bioquímica*, Volume 2. Editora Edgard Blücher LDTA, 2001.

SCHIMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. *Biotecnologia Industrial – Processos Fermentativos e Enzimáticos*, Volume 3. Editora Edgard Blücher LDTA, 2001.

Apêndice A – Dados Experimentais

Neste apêndice estão documentadas as tabelas de dados dos experimentos realizados ao longo do trabalho.

A1. Fermentação alcoólica

Tabela 4: Resultados das análises em HPLC das concentrações de substrato e etanol em função do tempo nos dois biorreatores utilizados.

Tempo (h)	Biorreator 1		Biorreator 2	
	Substrato (kg.m ⁻³)	Etanol (kg.m ⁻³)	Substrato (kg.m ⁻³)	Etanol (kg.m ⁻³)
0	75,45	0,37	81,19	0,42
6	69,39	0,66	76,78	0,86
12	50,63	24,44	48,59	16,88
30	38,99	24,63	34,24	23,7

A2. Caracterização inicial da membrana de OI

Tabela 5: Dados da caracterização inicial da membrana com água destilada.

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	20	31,41	3,27	9,1E-07
3,5	3,3	333426,1	20	31,31	3,28	9,13E-07
3,5	3,3	333426,1	20	30,88	3,33	9,25E-07
4	3,8	382459,3	20	25,01	4,11	1,14E-06
4	3,8	382459,3	20	23,88	4,30	1,2E-06
4	3,8	382459,3	20	24,81	4,14	1,15E-06
4,5	4,1	421685,9	30	31,28	4,93	1,37E-06
4,5	4,1	421685,9	30	31,04	4,97	1,38E-06
4,5	4,1	421685,9	30	30,9	4,99	1,39E-06
5	4,8	480525,8	30	27,15	5,68	1,58E-06
5	4,8	480525,8	30	26,81	5,75	1,6E-06
5	4,8	480525,8	30	27,22	5,66	1,57E-06
5,5	5,2	524655,7	30	24,09	6,40	1,78E-06
5,5	5,2	524655,7	30	24,09	6,40	1,78E-06
5,5	5,2	524655,7	30	24,19	6,37	1,77E-06

A3. Caracterização da membrana de OI após experimento com caldo fermentado

Tabela 6: Dados da caracterização da membrana após o experimento com caldo fermentado.

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	67,07	2,30	6,39E-07
3,5	3,3	333426,1	30	67,15	2,29	6,38E-07
3,5	3,3	333426,1	30	67,05	2,30	6,39E-07
4	3,8	382459,3	30	53,59	2,87	8E-07
4	3,8	382459,3	30	53,22	2,89	8,05E-07
4	3,8	382459,3	30	53,46	2,88	8,02E-07
4,5	4,3	431492,6	30	43,81	3,52	9,78E-07
4,5	4,3	431492,6	30	45,46	3,39	9,43E-07
4,5	4,3	431492,6	30	45,5	3,39	9,42E-07
5	4,8	480525,8	30	38,88	3,96	1,1E-06
5	4,8	480525,8	30	38,54	4,00	1,11E-06
5	4,8	480525,8	30	38,67	3,98	1,11E-06
5,5	5,2	524655,7	30	34,09	4,52	1,26E-06
5,5	5,2	524655,7	30	34,05	4,53	1,26E-06
5,5	5,2	524655,7	30	33,88	4,55	1,26E-06

A4. Caracterização da membrana de OI após limpeza básica

Tabela 7: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica da membrana.

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	41,19	3,74	1,04E-06
3,5	3,3	333426,1	30	41,62	3,70	1,03E-06
3,5	3,3	333426,1	30	41,56	3,71	1,03E-06
4	3,8	382459,3	30	33,88	4,55	1,26E-06
4	3,8	382459,3	30	34,78	4,43	1,23E-06
4	3,8	382459,3	30	34,01	4,53	1,26E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,81	5,17	1,44E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,81	5,17	1,44E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,88	5,16	1,43E-06
5	4,8	480525,8	30	26,16	5,89	1,64E-06
5	4,8	480525,8	30	26,44	5,83	1,62E-06
5	4,8	480525,8	30	26,34	5,85	1,63E-06
5,5	5,2	524655,7	30	23,87	6,46	1,8E-06
5,5	5,2	524655,7	30	23,84	6,47	1,8E-06
5,5	5,2	524655,7	30	23,9	6,45	1,79E-06

A5. Regime de batelada com recirculação

Tabela 8: Dados do primeiro experimento de batelada com recirculação.

Volume (mL)	Tempo (s)	Tempo (min)	Fluxo (L/m ² h)	Fluxo (m/s)	Volume Permeado (mL)	Volume Permeado Teórico (mL)
20	116,01	10	0,88	2,46E-07	180	103,4
10	55,31	20	0,92	2,58E-07	235	211,9
12	68,78	30	0,89	2,49E-07	275	316,6
10	59,22	40	0,86	2,41E-07	420	417,9
10	57,69	50	0,89	2,47E-07	570	521,9
10	56,06	60	0,91	2,54E-07	680	628,9
10	56,06	70	0,91	2,54E-07	770	736,0
10	56,06	90	0,91	2,54E-07	970	950,0
10	55,25	110	0,93	2,58E-07	1170	1167,2
10	55,22	130	0,93	2,58E-07	1370	1384,5
10	53,06	150	0,96	2,69E-07	1570	1610,7
10	53,78	170	0,95	2,65E-07	1770	1833,8
10	53,69	190	0,95	2,66E-07	1970	2057,3
10	49,75	210	1,03	2,87E-07	2170	2298,5

A6. Caracterização da membrana de OI após batelada com recirculação

Tabela 9: Dados da caracterização da membrana após o primeiro experimento de batelada com recirculação.

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	51,22	3,01	8,37E-07
3,5	3,3	333426,1	30	51,12	3,01	8,38E-07
3,5	3,3	333426,1	30	51,18	3,01	8,37E-07
4	3,8	382459,3	30	39,68	3,88	1,08E-06
4	3,8	382459,3	30	39,12	3,94	1,1E-06
4	3,8	382459,3	30	39,52	3,90	1,08E-06
4,5	4,3	431492,6	30	31,16	3,90	1,08E-06
4,5	4,3	431492,6	30	31,2	3,90	1,08E-06
4,5	4,3	431492,6	30	31,19	3,90	1,08E-06
5	4,8	480525,8	30	30,91	4,99	1,39E-06
5	4,8	480525,8	30	30,31	5,09	1,41E-06
5	4,8	480525,8	30	30,5	5,05	1,41E-06
5,5	5,2	524655,7	30	28,25	5,46	1,52E-06
5,5	5,2	524655,7	30	28,16	5,47	1,52E-06
5,5	5,2	524655,7	30	28,2	5,47	1,52E-06

A7. Caracterização da membrana de OI após limpeza básica**Tabela 10: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica.**

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	41,99	3,67	1,02E-06
3,5	3,3	333426,1	30	41,89	3,68	1,02E-06
3,5	3,3	333426,1	30	41,78	3,69	1,03E-06
4	3,8	382459,3	30	34,81	4,43	1,23E-06
4	3,8	382459,3	30	34,52	4,46	1,24E-06
4	3,8	382459,3	30	34,65	4,45	1,24E-06
4,5	4,3	431492,6	30	30,01	5,14	1,43E-06
4,5	4,3	431492,6	30	30,11	5,12	1,42E-06
4,5	4,3	431492,6	30	30,16	5,11	1,42E-06
5	4,8	480525,8	30	26,88	5,73	1,59E-06
5	4,8	480525,8	30	26,45	5,83	1,62E-06
5	4,8	480525,8	30	26,91	5,73	1,59E-06
5,5	5,2	524655,7	30	24,22	6,37	1,77E-06
5,5	5,2	524655,7	30	24,15	6,38	1,77E-06
5,5	5,2	524655,7	30	24,12	6,39	1,78E-06

A8. Regime de batelada com recirculação associada à diafiltração**Tabela 11: Dados do primeiro experimento de batelada com recirculação associado à diafiltração.**

Volume (mL)	Tempo (s)	Tempo (min)	Fluxo (L/m ² .h)	Fluxo (m/s)	Volume permeado (mL)	Volume Permeado Teórico (mL)
10	56,28	20	0,91	2,53E-07	200	213,2
10	56,25	40	0,914	2,53E-07	400	426,6
10	56,31	60	0,91	2,53E-07	600	639,7
10	54,26	80	0,94	2,63E-07	800	860,8
10	52,03	100	0,98	2,74E-07	1040	1091,5
10	49,42	120	1,04	2,89E-07	1240	1334,3

A9. Caracterização da membrana de OI após batelada com recirculação associada à diafiltração

Tabela 12: Dados da caracterização da membrana após o primeiro experimento de batelada com recirculação associado à diafiltração.

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	50,76	3,03	8,44E-07
3,5	3,3	333426,1	30	51,02	3,02	8,4E-07
3,5	3,3	333426,1	30	51,11	3,01	8,39E-07
4	3,8	382459,3	30	40,13	3,84	1,07E-06
4	3,8	382459,3	30	40,88	3,77	1,05E-06
4	3,8	382459,3	30	40,75	3,78	1,05E-06
4,5	4,3	431492,6	30	32,42	4,75	1,32E-06
4,5	4,3	431492,6	30	32,59	4,73	1,32E-06
4,5	4,3	431492,6	30	32,46	4,75	1,32E-06
5	4,8	480525,8	30	29,46	5,23	1,45E-06
5	4,8	480525,8	30	29,51	5,22	1,45E-06
5	4,8	480525,8	30	29,65	5,20	1,45E-06
5,5	5,2	524655,7	30	26,11	5,90	1,64E-06
5,5	5,2	524655,7	30	26,53	5,81	1,62E-06
5,5	5,2	524655,7	30	25,95	5,94	1,65E-06

A10. Caracterização da membrana de OI após limpeza básica

Tabela 13: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica.

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	42,66	3,61	1E-06
3,5	3,3	333426,1	30	42,88	3,59	9,99E-07
3,5	3,3	333426,1	30	43,01	3,58	9,96E-07
4	3,8	382459,3	30	34,91	4,41	1,23E-06
4	3,8	382459,3	30	35,12	4,39	1,22E-06
4	3,8	382459,3	30	35,15	4,38	1,22E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,44	5,24	1,46E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,5	5,23	1,45E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,34	5,25	1,46E-06
5	4,8	480525,8	30	26,16	5,89	1,64E-06
5	4,8	480525,8	30	26,03	5,92	1,65E-06
5	4,8	480525,8	30	26,25	5,87	1,63E-06
5,5	5,2	524655,7	30	21,99	7,01	1,95E-06
5,5	5,2	524655,7	30	22,03	7,00	1,95E-06
5,5	5,2	524655,7	30	21,88	7,05	1,96E-06

A11. Regime de batelada com recirculação**Tabela 14: Dados do segundo experimento de batelada com recirculação.**

Volume (mL)	Tempo (s)	Tempo (min)	Fluxo (L/m ² h)	Fluxo (m/s)	Volume de permeado (mL)	Volume Permeado Teórico (mL)
10	48,9	20	1,051	2,92E-07	275	245,4
10	50,22	40	1,02	2,84E-07	515	484,3
10	48,69	60	1,05	2,93E-07	765	730,8
10	49,31	80	1,04	2,89E-07	985	974,2
10	46,91	100	1,09	3,04E-07	1205	1230,0
10	47,03	120	1,09	3,03E-07	1430	1485,1
15	69,56	140	1,10	3,08E-07	1680	1743,9
10	46,72	160	1,10	3,05E-07	1930	2000,7

A12. Caracterização da membrana de OI após batelada com recirculação**Tabela 15: Dados da caracterização da membrana após o segundo experimento de batelada com recirculação.**

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	51,33	3,00	8,35E-07
3,5	3,3	333426,1	30	51,86	2,97	8,26E-07
3,5	3,3	333426,1	30	51,61	2,98	8,3E-07
4	3,8	382459,3	30	41,66	3,70	1,03E-06
4	3,8	382459,3	30	41,23	3,74	1,04E-06
4	3,8	382459,3	30	41,55	3,71	1,03E-06
4,5	4,3	431492,6	30	31,16	4,95	1,38E-06
4,5	4,3	431492,6	30	30,84	5,00	1,39E-06
4,5	4,3	431492,6	30	31,69	4,86	1,35E-06
5	4,8	480525,8	30	28,2	5,47	1,52E-06
5	4,8	480525,8	30	28,34	5,44	1,51E-06
5	4,8	480525,8	30	28,15	5,48	1,52E-06
5,5	5,2	524655,7	30	25,01	6,16	1,71E-06
5,5	5,2	524655,7	30	24,81	6,21	1,73E-06
5,5	5,2	524655,7	30	25,15	6,13	1,7E-06

A13. Caracterização da membrana de OI após limpeza básica**Tabela 16: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica.**

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	47,66	3,23	8,99E-07
3,5	3,3	333426,1	30	47,88	3,22	8,95E-07
3,5	3,3	333426,1	30	48,01	3,21	8,93E-07
4	3,8	382459,3	30	36,91	4,18	1,16E-06
4	3,8	382459,3	30	37,12	4,15	1,15E-06
4	3,8	382459,3	30	37,15	4,15	1,15E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,44	5,24	1,46E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,5	5,23	1,45E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,34	5,25	1,46E-06
5	4,8	480525,8	30	26,16	5,89	1,64E-06
5	4,8	480525,8	30	26,03	5,92	1,65E-06
5	4,8	480525,8	30	26,25	5,87	1,63E-06
5,5	5,2	524655,7	30	21,99	7,01	1,95E-06
5,5	5,2	524655,7	30	22,03	7,00	1,95E-06
5,5	5,2	524655,7	30	21,88	7,05	1,96E-06

A14. Regime de batelada com recirculação associada à diafiltração**Tabela 17: Dados do segundo experimento de batelada com recirculação associado à diafiltração.**

Volume (mL)	Tempo (s)	Tempo (min)	Fluxo (L/m ² .h)	Fluxo (m/s)	Volume de permeado (mL)	Volume Permeado Teórico (mL)
10	46,78	20	1,09	3,05E-07	300	256,5
10	46,16	40	1,11	3,09E-07	590	516,5
10	45,31	60	1,135	3,15E-07	880	781,3
10	43,1	80	1,19	3,31E-07	1180	1059,7
10	40,13	100	1,28	3,55E-07	1480	1358,8
10	37,91	120	1,35	3,76E-07	1780	1675,3

A15. Caracterização da membrana de OI após batelada com recirculação associada à diafiltração

Tabela 18: Dados da caracterização da membrana após o segundo experimento de batelada com recirculação associado à diafiltração.

Pressão entrada (kgf.cm ⁻²)	Pressão saída (kgf.cm ⁻²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Fluxo (m.s ⁻¹)
3,5	3,3	333426,1	30	49,44	3,12	8,67E-07
3,5	3,3	333426,1	30	49,75	3,10	8,61E-07
3,5	3,3	333426,1	30	50,05	3,08	8,56E-07
4	3,8	382459,3	30	36,76	4,19	1,17E-06
4	3,8	382459,3	30	37,13	4,15	1,15E-06
4	3,8	382459,3	30	37,19	4,14	1,15E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,46	5,23	1,45E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,76	5,18	1,44E-06
4,5	4,3	431492,6	30	29,12	5,29	1,47E-06
5	4,8	480525,8	30	26,46	5,83	1,62E-06
5	4,8	480525,8	30	26,05	5,92	1,65E-06
5	4,8	480525,8	30	26,19	5,89	1,64E-06
5,5	5,2	524655,7	30	22,76	6,77	1,88E-06
5,5	5,2	524655,7	30	23,16	6,66	1,85E-06
5,5	5,2	524655,7	30	22,73	6,78	1,89E-06

A16. Caracterização da membrana de OI após limpeza básica

Tabela 19: Dados da caracterização da membrana após a limpeza básica.

Pressão entrada (kgf/cm ²)	Pressão saída (kgf/cm ²)	Pressão (Pa)	Volume (mL)	Tempo (s)	Fluxo (L/m ² .h)	Fluxo (m/s)
3,5	3,3	333426,1	30	48,12	3,20	8,91E-07
3,5	3,3	333426,1	30	47,99	3,21	8,93E-07
3,5	3,3	333426,1	30	48,05	3,21	8,92E-07
4	3,8	382459,3	30	36,95	4,17	1,16E-06
4	3,8	382459,3	30	36,15	4,26	1,19E-06
4	3,8	382459,3	30	36,5	4,22	1,17E-06
4,5	4,3	431492,6	30	28,46	5,42	1,51E-06
4,5	4,3	431492,6	30	28,9	5,33	1,48E-06
4,5	4,3	431492,6	30	28,84	5,34	1,49E-06
5	4,8	480525,8	30	26,88	5,73	1,59E-06
5	4,8	480525,8	30	26,95	5,72	1,59E-06
5	4,8	480525,8	30	26,46	5,83	1,62E-06
5,5	5,2	524655,7	30	23,45	6,57	1,83E-06
5,5	5,2	524655,7	30	23,62	6,53	1,81E-06
5,5	5,2	524655,7	30	23,58	6,54	1,82E-06

A17. Resultados das caracterizações

A Tabela 20 apresenta os resultados de todas as caracterizações realizadas durante os experimentos. Os resultados são apresentados na forma de coeficiente angular, coeficiente linear e r^2 , visto que a caracterização com água destilada deve ser uma reta. Também é analisada a variação do coeficiente angular tomando como referência a primeira caracterização realizada.

Tabela 20: Dados das caracterizações realizadas

	Coeficiente angular	Coeficiente linear	r^2	Variação
Caracterização inicial	3,35E-12	-5,91E-08	0,982	
Caracterização após caldo fermentado	2,34E-12	-4,70E-08	0,972	30,1%
Caracterização após limpeza	3,4E-12	-7,10E-08	0,995	1,5%
Caracterização após primeira batelada com recirculação	2,91E-12	-3,20E-08	0,990	13,1%
Caracterização após limpeza	3,36E-12	-2,80E-08	0,996	0,3%
Caracterização após primeira batelada com recirculação associada à DF	3,09E-12	-5,60E-08	0,980	7,8%
Caracterização após limpeza	3,56E-12	-6,70E-08	0,979	6,3%
Caracterização após segunda batelada com recirculação	3,23E-12	-7,90E-08	0,966	3,6%
Caracterização após limpeza	3,57E-12	-9,80E-08	0,960	6,6%
Caracterização após segunda batelada com recirculação associada à DF	3,5E-12	-9,20E-08	0,963	4,5%
Caracterização após limpeza	3,44E-12	-7,10E-08	0,973	2,7%

Sabendo que, a variação de permeabilidade hidráulica (coeficiente angular) é um indicativo de fouling conclui-se que o experimento com caldo fermentado apresentou o fenômeno de fouling, pois houve uma variação na permeabilidade hidráulica da membrana como evidenciado na caracterização após o experimento com caldo fermentado.

Apêndice B – Balanço de massa global

Foi realizado o balanço de massa global nos experimentos para quantificar a perda de etanol durante a realização destes. Os dados de concentração e volume encontram-se na Tabela 21 e Tabela 22, respectivamente.

Tabela 21: Dados da concentração de etanol.

CONCENTRAÇÃO (g.L ⁻¹)				
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
Alimentação inicial	68,42	65,83	65,34	68,96
Alimentação final	72,41	52,54	67,19	42,53
Permeado final	61,5	54,82	57,46	48,93

Tabela 22: Dados dos volumes de solução.

VOLUME (L)				
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
Volume morto	1	1	1	1
Alimentação inicial	2,5	2,5	2,5	2,5
Alimentação final	1,33	3	1,57	3,5
Permeado final	2,17	1,24	1,93	1,78

Onde, os experimentos 1, 2, 3 e 4 são, respectivamente, a primeira batelada com recirculação, a primeira batelada com recirculação associada à diafiltração, a segunda batelada com recirculação e a segunda batelada com recirculação associada à diafiltração.

Para o cálculo de perda de massa de etanol durante os experimentos são usadas as equações 7 e 8. A equação 7 expressa o resultado em gramas por litro enquanto a equação 8 apresenta o resultado em percentual.

$$Perda = \frac{C_i(V_t + V_i) - C_f V_f - C_{p,f} V_p}{7} \quad \text{Equação 7.}$$

$$Perda = \frac{C_i(V_t + V_i) - C_f V_f - C_{p,f} V_p}{C_i(V_t + V_i)} \quad \text{Equação 8.}$$

Onde C_i representa a concentração inicial, C_f a concentração final, $C_{p,f}$ a concentração final de permeado, V_t o volume de tubulação, V_i o volume inicial no tanque de alimentação, V_p é o volume total de permeado e V_f o volume final no tanque de alimentação.

B1. Batelada com recirculação

No primeiro experimento calculou-se a perda de etanol utilizando as equações 7 e 8. As perdas de etanol foram de 9,69 gramas e 4,05%.

B2. Batelada com recirculação associado à diafiltração

No segundo experimento calculou-se a perda de etanol utilizando as equações 7 e 8. As perdas de etanol foram de 4,89 gramas e 2,08%.

B3. Batelada com recirculação

No terceiro experimento calculou-se a perda de etanol utilizando as equações 7 e 8. As perdas de etanol foram de 12,28 gramas e 5,37%.

B4. Batelada com recirculação associado à diafiltração

No quarto experimento calculou-se a perda de etanol utilizando as equações 7 e 8. As perdas de etanol foram de 5,37 gramas e 2,23%.

Apêndice C – Fotos

Neste apêndice são apresentadas fotos dos experimentos de fermentação e processo de separação por membranas realizados.

C1. Fermentação



Figura 20: Foto de um dos biorreatores utilizados nos experimentos de fermentação.



Figura 21: Foto dos biorreatores utilizados nos experimentos de fermentação.

C2. Processo de separação por membranas – Osmose Inversa

Figura 22: Foto do sistema de osmose inversa de bancada utilizado.



Figura 23: Foto do experimento de batelada com recirculação do caldo fermentado.